

**ICP- OES İLE MENENGIÇ VE ÜRÜNLERİNDE METAL VE YARI
METALLERİN TAYİNİ**

Fatma ÇAĞRAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2007
ANKARA**

Fatma ÇAĞRAN tarafından hazırlanan ICP-OES İLE MENENĐİ VE ÜRÜNLERİNDE METAL VE YARI METALLERİN TAYİNİ adlı tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Tez Yöneticisi

Bu alışma jürimiz tarafından oy çokluğu / oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

Üye :Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Üye :Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

Tarih : 08/06/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatma ÇAĞRAN

**ICP- OES İLE MENENGIÇ VE ÜRÜNLERİNDE METAL VE YARI
METALLERİN TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Fatma ÇAĞRAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2007**

ÖZET

Bu çalışmada, menengiç meyvesinde (*pistacia terebinthus*) ve kullanılabilen ürünlerindeki metallerin ve yarı metallerin tayini ICP-OES ile yapılmıştır. Bu amaçla önce, menengiçin içerdiği metaller ve yarı metaller nitel olarak analiz edilmiştir. Menengiç için mikrodalga fırında çözünürleştirme için optimizasyon yapılmıştır. Nitel analizde elementlerin emisyon dalga boyları referans alınmıştır. Menengiçin içerdiği metallerin ve yarı metallerin nicel analizi, menengiç meyvesinde, menengiç kahvesinde, menengiç sabununda ve bittim sabununda yapılmıştır. Ayrıca menengiç kahvesinin içilmesi durumunda süzüntüye geçen miktarlar tayin edilmiştir. Yöntemin doğruluğu Standart Çay (GBW 07605) numunesine uygulanarak kontrol edilmiştir.

Bilim Kodu : 201.01.004
Anahtar Kelimeler : Menengiç, ICP-OES, eser elementler.
Sayfa Adedi : 57
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

**DETERMINATION OF METALS AND SEMI METALS IN PISTACIA
TEREBINTHUS AND PRODUCTS BY ICP-OES**

(M.Sc. Thesis)

Fatma ÇAĞRAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2007

ABSTRACT

In this study, metals and semi metals have been determined in Pistacia terebinthus (Menengiç) and its products by ICP-OES. For this purpose, firstly metals and semi metals in the Pistacia terebinthus have been analyzed qualitatively. Digestion procedure of Pistacia terebinthus by microwave oven has been optimized. In the qualitative analysis, emission wavelength of elements has been referred. Quantitative analyses of metals and semi metals have been performed in fruit of Pistacia terebinthus, coffee of Pistacia terebinthus and soaps of Pistacia terebinthus. In addition, metals and semi metals have been determined in the Pistacia terebinthus coffee filtrate.

Accuracy of the method has been checked by applying the method on the standard reference material (GBW 07605).

Science Code : 201.01.004

Key Words : Pistacia terebinthus, ICP-OES, trace elements.

Page Number : 57

Adviser : Asist. Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımda hiçbir yardım ve desteği esirgemeyen, bilgileriyle bana rehber olan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN' a, çalışmalarımda yardımcı olan hocam Prof. Dr. Rehber TÜRKER' e ayrıca Uzman Kimyager Ferhat ŞAHİN' e ve çalışmalarımda bana daima destek olan çok kıymetli arkadaşım Neslihan ASLANTAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Yüksek Lisans eğitimim boyunca benden yardım ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA	3
2.1. Menengiç ile İlgili Bilgiler	3
2.1.1. Menengiç ürünleri	5
2.1.2. Menengiç ile ilgili çalışmalar	7
2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ..	8
2.2.1. ICP-OES cihazı.....	9
2.2.2. Kaynak.....	9
2.2.3. Optik kısım	11
2.2.4. ICP ile işlem.....	12
2.2.5. Numune girişi	13
2.2.6. Girişimler.....	20
3. DENEYSEL KISIM.....	22

Sayfa

3.1 Cihaz ve malzemeler	22
3.1.1 ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları	22
3.1.2. Ultra saf su cihazı	22
3.1.3. Mikrodalga fırın	22
3.1.4. Numuneler.....	23
3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları	23
3.2.1. Stok La çözeltisi; 1000 ppm	23
3.2.2. Stok P çözeltisi; 1000 ppm.....	24
3.2.3. Sodyum Borhidrür (NaBH_4) çözeltisinin hazırlanması; % 2(w/v)'lik.....	24
3.2.4. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması; %5 (v/v)' lik ...	24
3.2.5. Potasyum iyodür (KI) ve askorbik asit çözeltisi; %5 (m/v)' lik..	24
3.2.6. Potasyum permanganat (KMnO_4) çözeltisinin hazırlanması; %5 (m/v)' lik.....	24
3.2.7. HCl çözeltisi (1+1).....	24
3.2.8. Standart referans madde	24
3.2.9. Kalibrasyon çözeltileri	25
3.3. Uygulanan işlemler	26
3.3.1. Menengiç meyvesi, menengiç ve bittim sabunlarının çözünürleştirilmesi	26
3.3.2. Menengiç kahvesinin hazırlanması	26
3.3.3. Mikrodalga fırında numuneleri çözünürleştirme metodunun optimizasyonu.....	26
3.3.4. ICP-OES ile element tayini	28

	Sayfa
3.3.5. ICP-OES Hidrür tekniğiyle element tayini.....	29
3.3.6. Menengiçte nem oranının tespiti	32
3.3.7. Standart referans çay (SRM) ile metodun doğruluğunun saptanması	32
4. SONUÇLAR	33
4.1. Menengiçteki metal ve yarı metallerin nitel analizi.....	33
4.2. Menengiç meyvesi ve ürünlerindeki elementlerin nicel tayini	46
4.3. Elementel analiz sonuçları (C, H, S, N).....	51
4.4. Menengiçte Nem Tayini.....	51
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Elementlerin derişimlerine göre sınıflandırılması.....	25
Çizelge 3.2. Sabun için sıcaklık programı.....	27
Çizelge 3.3. Zeytin yaprağı için sıcaklık programı.....	27
Çizelge 3.4. Zeytin yağı sıcaklık programı.....	27
Çizelge 3.5. Çay için sıcaklık programı.....	28
Çizelge 3.6. Menengiç için önerilen sıcaklık programı.....	28
Çizelge 3.7. ICP-OES ile metal ve yarı metallerin nicel tayininde elementlere ait dalga boyları ve gözlenebilme sınırları.....	31
Çizelge 3.8. Çay numunesindeki elementlerin derişimlerine göre hazırlanan standart çözeltileri.....	32
Çizelge 4.1. Menengiç ve ürünlerindeki elementler.....	47
Çizelge 4.2. Menengiç kahvesi, süzülen ve süzülmeyen kahvelerin karşılaştırılması.....	48
Çizelge 4.3. Menengiç için elde edilen element derişimlerinin literatürdeki değerle karşılaştırılması.....	49
Çizelge 4.4. Standart referans madde (GBW 07605 çay numunesi) ile doğruluk analizi.....	50
Çizelge 4.5. Menengiçte bulunan elementel analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.6. Menengiçte nem tayini için elde edilen sonuçlar.....	51

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. ICP-OES Cihazı.....	9
Şekil 2.2. Plazma kaynağı.....	11
Şekil 2.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4. Numune girişi.....	14
Şekil 2.5. Çapraz akış sisleştirciler.....	15
Şekil 2.6. Babington sisleştirciler.....	16
Şekil 2.7. Ultrasonik sisleştirciler.....	16
Şekil 2.8. Hidrür oluşturma sistemi.....	18
Şekil 4.1. Menengiçteki metallerin spektrumları.....	33

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Menengiç meyvesi.....	4
Resim 2.2. Ham meyve.....	4
Resim 2.3. Olgun meyve.....	4
Resim 2.4. Sürgün.....	5
Resim 2.5. Çiçek.....	5
Resim 2.6. Menengiç kahvesi.....	5
Resim 2.7. Menengiç sabunu.....	6
Resim 2.8. Bittim sabunu.....	7
Resim 3.1. Mikrodalga fırın.....	23

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklamalar
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
DC	Doğru akım
RF	Radyo Frekansı
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
SRM	Standart referans madde

1. GİRİŞ

Nicel analizlerde numunede çok olan bileşenin yanında az miktardaki bileşenlerin tayini de önemlidir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kütlece 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir [1].

Modern anlamda eser element analizinin kaynağı, bitkilerdeki eser elementlerin bilinmesi ve bunların bitki fizyolojisi rolünün belirlenmesi için yapılan çalışmalardır. Bazı maddelerin eser derişimlerinin tayini, çevre ve insan için hayati önem taşımaktadır. Canlı organizmada herhangi bir fonksiyonun yerine getirilmesi için bu elementlerin belli miktarlarda olmaları gerekmekte ve aşırısı ise toksik etki yapmaktadır. Canlı organizmalar için türüne göre ana ya da eser bileşen sınır değerleri uzun yıllar yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. İlk eser analiz çalışması Gutzeit tarafından kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir [2].

Besin olarak kullanılan bitkilerde eser element analizi, bitkilerin kullanımından sonra organizmaya aktarabildikleri elementler dolayısıyla önemlidir. İnsandaki çeşitli hastalıkların elementlerin vücuttaki miktarıyla alakalı olduğu bilindiğinden, tüketilen bitkilerdeki element miktarlarının da bilinmesi günümüzde artan bir öneme sahiptir. Doğal beslenmenin önem kazandığı günümüzde doğal olarak büyüyen bitkilerin kullanım alanları artmaktadır.

Menengiç artan endüstriyel önemi sayesinde; kahve ve sabun yapımında kullanılmaktadır.

Yağlı bir meyveye sahip olması nedeniyle, menengiç için bitkisel yağ eldesi amacıyla endüstriyel çalışmalar mevcuttur. Yağ içeriği diğer yağ üretiminde kullanılan bitkilerden daha az olmasına karşın, yabancı bir bitki olması ve

bakım istememesi nedeniyle yağ üretimi ve yağ türleri açısından araştırma ve geliştirme faaliyetleri yapılmaktadır.

Sabun üretiminde menengiçten elde edilen yağlar kullanılabilir. İçecek olarak zengin mineral içeriği nedeniyle piyasada satılan kahvesi de mevcuttur.

Bu çalışmada yabancı bir bitki olan menengiçin içerdiği elementler ve menengiçten yapılan ürünlerdeki elementler tayin edilmiştir. Bu amaçla menengiç meyvesindeki elementlerin nitel tayini yapılarak bu nitel tayine göre, menengiç meyvesi, menengiç kahvesi, menengiç sabunu, bittim sabununda nicel tayinler yapılmıştır. Menengiçin çözülmesi için, çözme metodu optimize edilmiştir. Ayrıca menengiç kahvesinde, kahveden suya geçen element miktarları, süzülen ve süzülmeyen örneklerde tayin edilerek karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA

2.1. Menengiç ile İlgili Bilgiler

Menengiç fosforlu, koyu pembemsi-mor renğinde minik meyveler veren, makimsi bir ağaççıktır. Menengiç (*Pistacia terebinthus*), sakızağacigiller (*Anacardiaceae*) familyasından Akdeniz bölgesine özgü yaprak döken bir çalı türüdür. 6-9 m' ye kadar boyları uzar. Karşılıklı dizilmiş bileşik yapraklar 5-11 parlak yaprakçıktan oluşur ve reçine kokusu verir. Pembemsi-mor renkli çiçekleri Mart ve Nisan aylarında görülür. Meyveleri küçük, küre biçiminde olup olgunlaşınca kahverengiye dönüşür. Tohumlar Ekim-Kasım aylarında olgunlaşır.

Drenajı iyi hafif, kuru ve sıcak toprakları tercih eder. En iyi gelişmeyi alkali topraklarda yapar. Fazla uzamaz; yavaş büyür. Işık isteği yüksektir. İki evcikli olarak büyür.

Menengiç tohum ve çelikle üretilir. Çelikle üretimde; henüz olgunlaşmış yarı odunsu çelikler Temmuz ayında alınarak çoğaltılabilir [3].

Türkiye'de menengiç ağacı, kıyı kesimlerdeki kayalık ve tepelik yerlerde veya Toros dağlarındaki çam ormanlarında, yaklaşık 1600 m yükseklikte yetişir [4-6].

Dünyanın değişik yerlerinde menengiç ağacının farklı organlarından çok yönlü yararlanılmaktadır. Türkiye'de, arkeolojik bulgular menengiçin eski çağlardan beri gıda olarak kullanıldığını göstermiştir. Taze sürgün ve meyvelerden beslenmede yararlanır. Meyveler iştah açıcı olarak, özel köy ekmeklerinde, kahve ve çay şeklinde tüketilmektedir. Ayrıca karın ağrısı, romatizma ve öksürükte kullanılmaktadır [5,7].



Resim 2.1. Menengiç meyvesi [3]



Resim 2.2. Ham meyve [8]



Resim 2.3. Olgun meyve [8]



Resim 2.4. Sürgün [8]



Resim 2.5. Çiçek [8]

Menengiç ağacının meyvelerinden menengiç kahvesi, menengiç sabunu ve bittim sabunu üretilir.

2.1.1. Menengiç ürünleri

- Menengiç kahvesi
- Menengiç sabunu
- Bittim sabunu

Menengiç kahvesi



Resim 2.6. Menengiç kahvesi [9]

Koyu, macun kıvamındaki menengiç kahvesi, bu ağacın meyvelerinden üretilir. İçeriğinde kimyasal katkı maddeleri yoktur. Kafeinsiz olduğu için tercih

edilir. Öksürüğü keser, balgam söktürür, nefes açıcıdır, nefes darlığına iyi gelir, antiseptik özelliği vardır, göğsü yumuşatır, solunum yollarına faydası vardır. Ayak terlemelerini önler, yaraları tedavi eder, böbrek kumlarının dökülmesine yardımcı olur, ses tellerine iyi gelir, mide ağrılarını dindirir.

Menengiç Kahvesi Türk Kahvesi tarzında ağır ateşte pişirildiği gibi, hazır kahve tarzında da kullanılabilir [9].

Menengiç sabunu



Resim 2.7. Menengiç sabunu [10]

Antiseptik, cildi yumuşatıcı, sakinleştirici etkiye sahip menengiç sabunu yapımında koku ve renk maddesi kullanılmamaktadır. İçinde menengiç yağı, sızma zeytinyağı, fındık yağı, hurma yağı, hurma çekirdeği yağı, hint yağı, sabun bazı ve memba suyu bulunmaktadır [10].

Bittim sabunu



Resim 2.8. Bittim sabunu [11]

"Bittim Sabunu" Güneydoğu Anadolu Bölgesinin doğu kısmında üretilen özel bir güzellik sabunudur. Bittim, menengiç bitkisinin yağından üretilir. Saç dökülmesini ve kepeği önler, antiseptik oluşundan deri hastalıklarının bir çoğuna, egzamaya, mantara ve saç diplerindeki yaralara karşı çok etkilidir [11].

2.1.2. Menengiç ile ilgili çalışmalar

Menengiç daha yeni yeni endüstriyel bir ürün olarak kullanılmaya başlandığından dolayı, bu konuda yapılmış çalışma da azdır.

Menengiçle yapılan bir çalışmada; 200 °C de mikrodalga fırında HNO₃ ile çözülerek ICP-OES ile Na, K, P, Ca, Fe, Mg, Zn, Cu, Mn, Li, Ni, Pb, S, Se, Cd, Co, Cr, Sr, Ti, V, Ag, Al, As, B, Ba ve Bi derişimleri tayin edilmiştir [12].

Menengiç yağlı bir meyve olduğundan, endüstriyel olarak kullanılması düşünülen bitkilerdendir. Menengiç ile ilgili çalışmalar bu yüzden daha çok yağ bileşim analizleri ve ayırmaları üzerine yoğunlaşmıştır. Menengiçte GC-MS ile uçucu yağ bileşimi analizi yapılmıştır [8-14].

P. terebinthus var *chia* (*P.lentiscus* var.*latifolius*) reçinesinin yağında temel bileşenler olarak α -pinen, β -pinen, sabinen ve terpinen-4-ol tespit edilmiştir [15]. Bir başka çalışmada aynı bitkinin Türkiye orijinli olanında yağ oranı çalışılmıştır [16]. *P.vera* (Antep fıstığı) meyvesinin taze kabuk uçucu yağında ise ana bileşen olarak α -pinen, terpinolen ve limonen saptamışlardır [17]. Bunun yanı sıra menengiç meyvesindeki uçucu yağların bileşimi çalışılmıştır [18].

Doğal örneklerdeki element tayini için çözme metodunun katkısı önemlidir. Bazı çalışmalarda biyolojik örneklerin farklı çözme metotları uygulanarak veya çözme optimizasyonu ile daha doğru tayin sonuçları elde edilmiştir [19-22].

2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES; birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir [23]. Düşük derişim seviyelerinin tayininde güçlü bir analitik metottur.

ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır.

Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar.

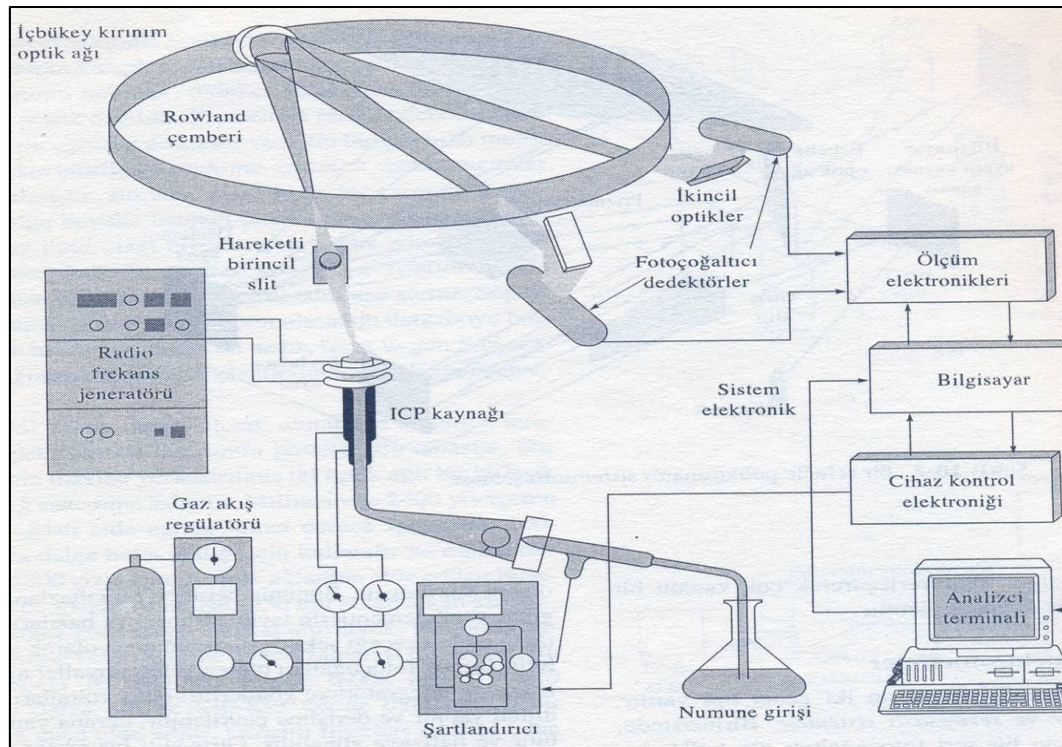
ICP-OES' in bazı avantajları ;

* Geniş doğrusal çalışma aralığı

- * Düşük gözlenebilirlik sınırı
- * Kimyasal girişimin olmaması
- * Elementler arası en düşük etki
- * Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk

2.2.1. ICP-OES cihazı

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir. ICP-OES cihazına ait şematik gösterim Şekil 2.1'de yer almaktadır.



Şekil 2.1. ICP-OES cihaz

2.2.2. Kaynak

Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri;

- * Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyarabilmeli

- * Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli.
- * İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli.
- * Spektral zemin değeri düşük olmalı.
- * Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve yeterli atomlaşmayı sağlayabilmelidir.

AES için bazı uyarma kaynakları;

- * Elektriksel kıvılcım boşalımı, örnek : DC ark, yüksek voltlu kıvılcım
- * Mikrodalga-indüktif plazma
- * Alev, ICP
- * DC plazmalar

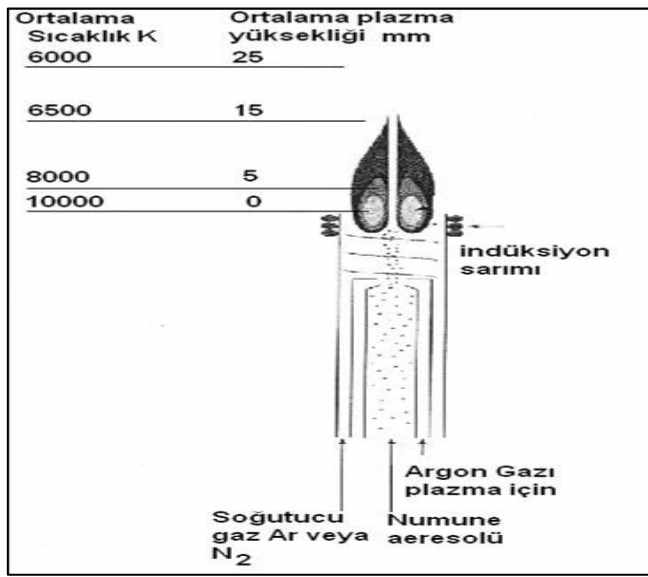
ICP: İndüktif Eşleşmiş Plazma

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır. (Ar plazma Ar^+ ve e^- içerir) Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir.

Plazma oluşumu

Bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun

oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akışı girdaplı olarak geçirilir (Şekil 2.2). Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir.



Şekil 2.2. Plazma kaynağı

2.2.3. Optik kısım

Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır.

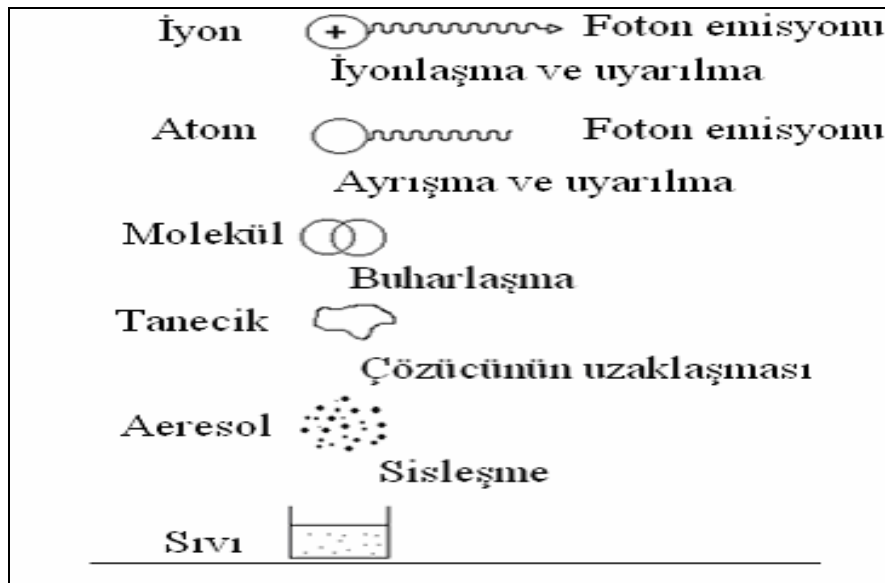
ICP' de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir

sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında bir çok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir.

2.2.4. ICP ile işlem

Sisleştirme sonunda numune sulu bir aerosol olarak plazma içerisine gelir. Aerosol plazma içerisinde yukarıya doğru hareket ettikçe birçok olay meydana gelir. Bu olaylar Şekil 2.3' de özetlenmiş ve aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

İlk olarak; aerosol damlacıklarındaki çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra, gaz fazındaki moleküler türlerin oluşumu için bu parçacıklar buharlaştırılır. Moleküler türler iyonlaşma için yeterli enerji ile atom veya iyonları oluştururlar. Atomlar ve iyonlar kararlı moleküler türlerin oluşumu için diğer serbest atomlarla bir araya gelebilirler.

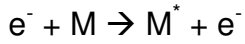


Şekil 2.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi

Enerjinin korunumu yasasına göre; bir atom ışıma yapacaksa, öncelikle bu atomun plazma gibi yüksek enerjili bir harici kaynak tarafından yayılan yüksek enerjiyi absorplaması gereklidir. Sonra, atomlara sağlanacak daha fazla enerji ile elektronlar uyarılmış seviyeye geçerler.

Analitin temel uyarılma işlemi aşağıdaki gibidir.

Elektron çarpmasıyla uyarılma



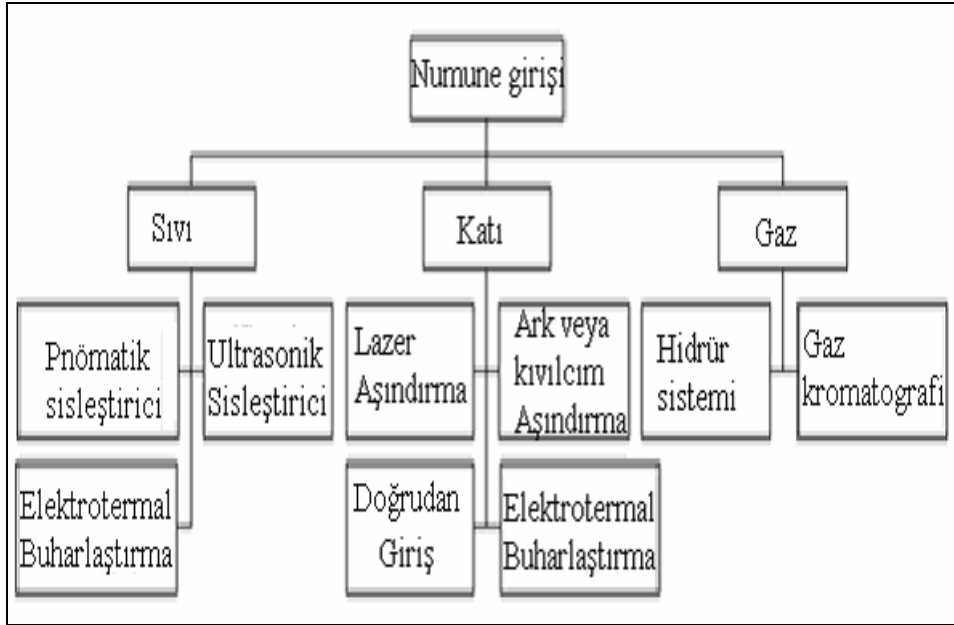
İyon-elektron etkileşimi ile uyarılma



Analitin hat emisyonu, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur.

2.2.5. Numune girişi

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri Şekil 2.4'de gösterilmekte olup, bu tekniklerden bazıları aşağıda anlatılmaktadır.



Şekil 2.4. Numune girişi

Sıvı numune girişi

Sıvı örneklerin kullanımında çoğunlukla sisleştirme metodu kullanılır. Metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle sağlanır. Sisleştirme teknikleri basittir, güvenilir ve bağıl olarak ucuzdur. Dezavantajı ise yavaş oluşu, girişimlerin oluşması ve %99,5 oranına kadar numunenin atık olmasıdır. Sisleştirici seçimi aşağıda anlatılmıştır;

Pnömatik sisleştirciler

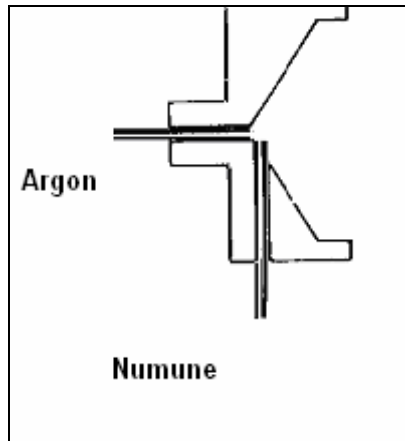
ICP-OES için birçok tipte pnömatik sisleştirici kullanılır. Bunlardan bazıları; Eş merkezli sisleştirici, çapraz akışlı sisleştirici ve babington sisleştircisidir. Numuneler sisleştirici içersine bir pompa ya da aspirasyon ile beslenir. Sonrasında aerosol taşınmasını da sağlayan yüksek hızlı gaz akışı ile numune çözeltisi damlacıklar haline dönüştürülür. Girişi sağlanan numunenin sadece bir kesiti sisleştirilir, geri kalan kısmı atık kısmına gider. Aerosol içerisinde damlacık büyüklükleri farklı olan damlalar vardır, ve büyük damlacıkların giderilmesi için aerosol bir sprey çemberi içersine gönderilir.

Eş merkezli sisleştiriciler

Bir eş merkezli sisleştirici içerisine, numune çözeltisi bir kapiler vasıtasıyla beslenir ki bu kapiler de sisleştirici gaz akışının gerçekleştiği ikinci bir kapiler ile çevrelenmiştir.

Eş merkezli sisleştiriciler kendi kendilerine girişi sağlarlar ve dolayısıyla peristaltik pompaya gerek yoktur. Buna rağmen, en iyi analitik sonuçlar numunenin serbest numune alımı hızından biraz az değerindeki hızla pompalandığı durumlarda elde edilmiştir. Eş merkezli sisleştiriciler yüksek çalışma kararlılığına sahiptir ancak tıkanma meydana gelebilir.

Çapraz akış sisleştiriciler

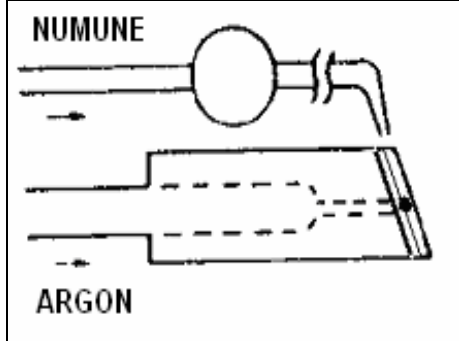


şekil 2.5. Çapraz akış sisleştiriciler

Burada analit çözeltisi dikey bir kapilerden beslenir ve numune kapilerinin bittiği noktada yatay olarak uygulanan gaz ile sisleştirilir (şekil 2.5).

Birçok apraz akış sisleştirici numune çözeltisinin peristaltik pompa yardımıyla iletilmesini gerektirir. Ayrıca bu tip sisleştiriciler kararlıdır ancak tıkanma riski vardır.

Babington sisleştirici

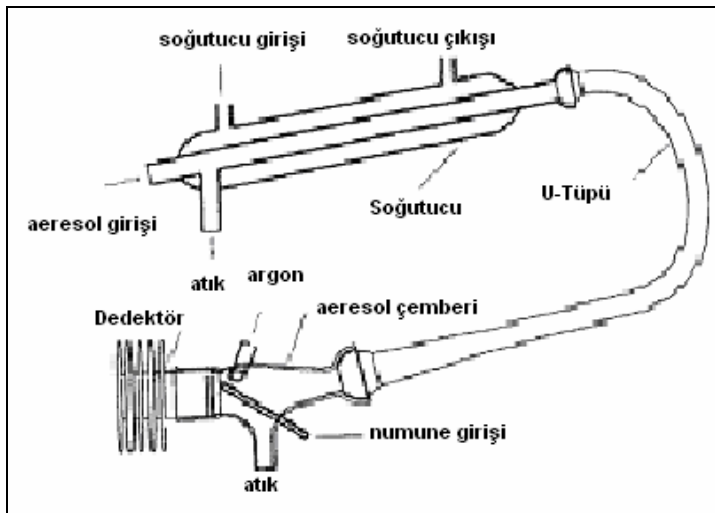


şekil 2.6. Babington sisleştirici

Burada aerosol oluşumu, sıvı bir filmin duvara karşı püskürtülmesi ile sağlanır (şekil 2.6). Bu metodun faydası, numune ince bir kapiler iğerisinden geğmediği için olası tıkanmalar önlenmiş olur.

ICP-OES için Babington sisleştiricinin geliştirilmiş bir türü kullanılır. Bu tipte çözeltiler V-şekilli tüp iğerisinden geçer ve numune deliğinin altından sürekli olarak geçen bir gaz yardımıyla darbe uygulayıcıya gönderilir.

Ultrasonik sisleştiriciler



şekil 2.7. Ultrasonik sisleştiriciler

Burada numune çözeltileri dedektör bir tabaka üzerine gönderilir (Şekil 2.7). Piezoelektrik bir membran dedektör tabaka olarak görev yapar ve 1 MHz lik RF enerjisi uygulamasıyla yüksek enerjide titreşim yapar. Numune çözeltisi hızlıca titreşen dedektör üzerine geldiğinde parçacık büyüklüğü iyi olan damlacıklar haline geçer. Damlacıklar ICP' ye gitmeden önce, bir gaz buharı ile muamele edilir ve ısıtıcı/yoğunlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ultrasonik Sisleştiriciler oldukça başarılı tayin edebilme gücüne sahiptir fakat özellikle yüksek tuz içeriği olan çözeltilerde gösterdikleri kararsızlıkları ve çözücünün uzaklaştırılma mecburiyeti dezavantajlarındandır.

Elektrotermal buharlaşma

Elektrotermal buharlaşmada, katı ya da sıvı haldeki numunenin küçük bir miktarı bir iletken üzerine yerleştirilir (örneğin karbon çubuk ya da tantal tel). İletken buhar elde edebilmek için sürekli olarak ısıtılır, oluşan buhar ise ICP' ye enjektör gazı ile taşınır. Yeterli düzeyde ısıtma sağlanırsa, çözücü, ortam ve analitin ayrılması başarı ile sağlanmaktadır.

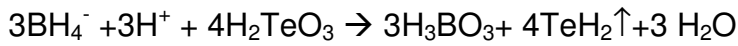
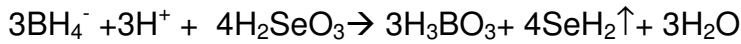
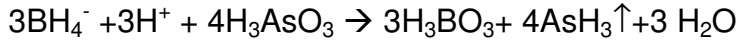
Gaz numunelerinin girişi

Gaz numuneleri herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan ICP' ye gönderilebilirler.

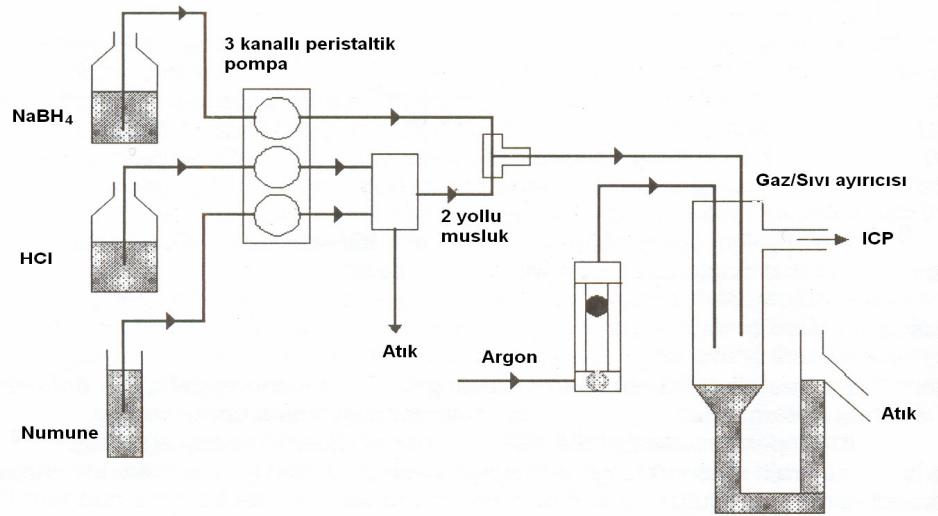
Hidrür oluşumu

Hidrür oluşumu, arsenik, antimon, selenyum tellür ve bizmut gibi uçuculuğu düşük elementleri uçucu hidrürlerine dönüştürerek gaz halinde plazmaya göndermek suretiyle daha düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşmayı amaçlayan bir tekniktir. Bu teknikte aynı zamanda analit numune ortamından ayrıldığı için girişim ihtimalini azaltmaktadır. Bu teknikte; analit buhar fazına hidrürü halinde gönderilir. Bunun için % 1-2 lik sodyum bor hidrür çözeltisi ve asitlendirilmiş numune bir odacıkta karıştırılarak analite ait hidrür oluşumu

sağlanır. Bu teknikte numune hazırlığı, asitlik ve kullanılan reaktif miktarı elementten elemente değişmektedir. Uçucu hidrür inert bir gaz ile atomlaştırma odasına gönderilir. Hidrür oluşumu ile aynı anda bir elementin analizi yapılabilmektedir.



Hidrür oluşumu yukarıdaki gibi tepkimelerle meydana gelmektedir.



Şekil 2.8. Hidrür oluşturma sistemi

Soğuk buhar oluşumu

Cıva oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaşması için atomlaştırıcıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesi gerekmez. Bu nedenle özellikle cıva analizi için soğuk buhar yöntemi olarak bilinen bir atomlaştırma yöntemi geliştirilmiştir. Cıva analizi yapılacak çözeltiliye SnCl_2 veya NaBH_4

eklenerek, civa metalik hale indirgenir. Cıva, inert gaz akımıyla atomlaşma odasına gönderilir.

Katı numune girişi

Katı numune girişi, sıvılara ait yapılan araştırmalar kadar ayrıntılı araştırılmamıştır. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önüne alındığında bazı tekniklerin zorluğu vardır. Buna rağmen, doğrudan giriş, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma uygulamaları katı numune girişi için başarılı olarak uygulanmaktadır.

Lazer aşındırma

Bu teknikte, odaklanmış lazer demeti formundaki enerji numuneye uygulanır ve lazer maddenin buharlaşmasını ve yüzeyden uzaklaşmasını sağlar. Buhar ve yüzeyden ayrılan tanecikler plazmaya argon buharı ile taşınır. Bu teknik lazerin odaklanma özelliği ile oldukça küçük miktarların çalışılmasına ve mikro analizlerin gerçekleştirilmesi için kullanılan bir yöntemdir.

Ark ve kıvılcım aşındırma

Bu teknikte, boşalımın numune yüzeyi ile etkileşimi sonucu buhar oluşur ve madde ICP' ye buhar halinde taşınır. İki tip boşalım mevcuttur; ark ve kıvılcım. Boşalım kaynakları oksijen olmayan ortamda çalışırlar. Başarılı aşındırma için; numune iletken olmalıdır ve numune ile elektrot arasında tekrar oluşabilir bir boşalım olabildiği sürece numune herhangi bir fiziksel yapıda olabilir.

Doğrudan numune girişi

Bu teknik numunenin bir sonda üzerinden ICP' ye doğrudan gönderildiği metottur. Numunenin hızlıca ısıtılması, ICP içerisinde analit türlerinin buharlaşması ile sonuçlanır. Bu teknik ile yüksek hassasiyet sağlanır. Katı madde bir sonda içerisinde yerleştirilmeden önce, toz haline dönüştürülür ya da parçalar haline bölünür. Sondalar, grafit, tantal ya da tungsten gibi maddelerden yapılır. Veriler zamana bağlı şiddetler olarak toplanır.

2.2.6. Girişimler

Mevcut analitik tekniklerin hiçbiri için girişim tamamen yoktur denilemez. Belirli bir analiz için tercih edilen cihaz, o analize ait gerekliliklere sahip olmalıdır. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır.

Ortam girişimi

Numune giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözünmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Bu etkiler analiz sonuçlarında dalgalanmalar meydana getirir. ICP analizlerinde en iyi sonuçlar için, numune içerisindeki toplam çözünmüş katı madde içeriği en fazla %0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde sisleştiricide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımı ile giderilebilir.

Kimyasal ve fiziksel girişimler

Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10000 K) ICP' deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın

parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir.

Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşınma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemi nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur.

ICP' de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürülür ve numune alım hızı numune viskozitesinden bağımsız hale gelir.

İyonlaşma girişimleri

İyonlaşma girişimleri, numune içerisinde analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve bu yolla tayin edilecek türlerin atom ya da iyon derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının sahip olduğu zengin elektron doğası, yüksek sıcaklık ortamının iyonlaştırma etkisini tamponlar. Böylece ICP' de oluşan iyonlaşma oranı sabit kalır.

Spektral ve zemin değer girişimleri

Zemin değer girişimleri, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yayması ile oluşur. Spektral girişimler ise, bir numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın seviyede emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Üç tip spektral girişim vardır; ışığın dağılması, kısmi üst üste binme, hat genişlemesi veya doğrudan üst üste binmedir.

Girişimler; ortam, çözücü, hava ve diğer gazlardan kaynaklanan istenmeyen emisyonlarından oluşabilir.

Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılması ile en aza düşürülebilir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Cihaz ve malzemeler

3.1.1 ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları

ICP-OES Cihazı: *Perkin Elmer Optima 5300 DV Model*

Monokromatör: *Yüksek enerjili eşel bazlı optima polikromatör (200 nm' de 0,006 nm çözünürlük ölçülmüştür)*

Optik aç: *79 hat/mm*

Dedektör: *SCD*

Sisleştirici: *Eş merkezli*

Sprey bölmesi: *Siklonik*

RF jeneratörü: *40 MHz*

RF 1300 W – Hidrür sisteminde 1400 W

Plazma gaz akışı(Ar): *15 L/min – (Hidrür sisteminde : 17 L/min)*

Yardımcı gaz akışı(Ar): *0,2 L/ min – (Hidrür sisteminde : 0,2 L/min)*

Sisleştirici gaz akışı(N₂): *0,80 L/ min – (Hidrür sisteminde : 0,45 L/min)*

Pompa hızı: *2,0 mL/min – (Hidrür sisteminde : 1,50 mL/min)*

3.1.2. Ultra saf su cihazı

Innovation marka ultra saf su sistemi (18,3 MΩ.cm=0,055 µS/cm).

3.1.3. Mikrodalga fırın

Biyolojik türlerin çözünürleştirilmesinde, Berghoff Speedwave MMWS-3+ model mikro dalga parçalama sistemi ve DAP-60 teflon çözme kabı kullanılmıştır.



Resim 3.1. Mikrodalga fırın [24]

3.1.4. Numuneler

Menengiç, Gaziantep Kilis'ten, menengiç sabunu, bittim sabunu ve menengiç kahvesi Ankara'daki baharatçılardan alınmıştır.

3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneylerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler, çözücüler (BDH ve Merck) ve ultra saf su kullanılır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler cam (amber) balon jojelerde saklanır.

3.2.1. Stok La çözeltilisi; 1000 ppm

0,312 g $\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartılarak, çözülür ve hacim saf su ile 100 mL ye tamamlanır.

3.2.2. Stok P çözeltisi; 1000 ppm

0,426 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Merck) tartılarak, çözülür ve hacim ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

3.2.3. Sodyum Borhidrür (NaBH_4) çözeltisinin hazırlanması; %2 (m/v)' lik

2 g NaBH_4 (Merck) ve 10 g NaOH (Sigma) tartılır, suda çözülerek hacim 1 L' ye tamamlanır.

3.2.4. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması; %5 (v/v)' lik

50 mL derişik HCl (Riedel) alınır ve ultra saf su ile hacim 1 L' ye tamamlanır.

3.2.5. Potasyum iyodür (KI) ve askorbik asit çözeltisi; %5 (m/v)' lik

5 g KI (Riedel) ve 5 g askorbik asit (Merck) tartılır ve hacim ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

3.2.6. Potasyum permanganat (KMnO_4) çözeltisinin hazırlanması; %5 (m/v)' lik

5 g potasyum permanganat (Merck) alınır ve ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.

3.2.7. HCl çözeltisi %50 (v/v)' lik

50 mL derişik HCl 50 mL ultra saf su ile karıştırılır.

3.2.8. Standart referans madde

Standart referans madde olarak GBW 07605 çay yaprağı kullanılmıştır.

3.2.9. Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltilerinin çoğunluğu, ICP-OES için 1000 ppm lik (Merck) çözeltilerden seyreltilerek, diğerleri tuzlarından hazırlandı. Numunedeki derişimlerine göre elementler gruplara ayrıldı.

Çizelge 3.1. Elementlerin derişimlerine göre sınıflandırılması

	1.Grup elementleri (0,160-1,8 mg/kg)	2.Grup elementleri (2,12-11 mg/kg)	3.Grup elementleri (30-46 mg/kg)	4.Grup elementleri (378-1482 mg/kg)	5.Grup elementleri (4713-15270 mg/kg)
	Sc, Mo, Cd, Li, Ba, Pd, Ti, Co, Sr, Ni, W, Cr, In	Pb, Cu, V, Ge, Mn, B, Zn, La	Sn, Fe, Si, Al	Na, Mg, Ca	P, K
Standart	I.Grup elementleri (µg/L)	II.Grup elementleri (µg/L)	III.Grup elementleri (µg/L)	IV.Grup elementleri (µg/L)	V.Grup elementleri (mg/L)
ST1	2	10	100	100	1
ST2	4	20	200	200	2
ST3	6	30	300	300	3
St4	8	40	400	400	4

(4 ve 5.grup elementler için numune 25 kat seyreltilir.)

Gruplara ayrıldıktan sonra 1.,2.,3.,4. Grup elementlerin çözeltilerinden 10 mg/L lik ara stok çözeltiler hazırlandı. 1., grup için 0,1 mg/L lik tekrar ara stok çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden gereği kadar alınarak standart çözeltiler hazırlandı. 2., 3., 4., için 10 mg/L lik çözeltilerden gereği kadar alınarak standart çözeltiler hazırlandı. 5. grup için ise doğrudan stok çözeltiden seyreltilerek standart çözeltiler hazırlandı.

3.3. Uygulanan İşlemler

3.3.1. Menengiç meyvesi , menengiç ve bittim sabunlarının çözünürleştirilmesi

Menengiç meyvesi, menengiç ve bittim sabunu agat havanında iyice ezildi. Etüvde kurutmak üzere saat camına konuldu (24 saat 120 °C' de kurutuldu). Daha sonra kurutulan menengiç meyvesi, menengiç ve bittim sabunundan sabit tartıma getirilerek 3 er tane yaklaşık 0,2 g tartıldı.

3.3.2. Menengiç kahvesinin hazırlanması

Menengiç kahvesi yağlı bir yapıda olduğu için sabit tartıma getirmeden doğrudan alınan numune mikrodalga fırında çözüldü. Ayrıca Menengiç kahvesinden bir kaşık alındı, tartıldı ve 200 mL ultra saf su eklenerek kaynatıldı, sonra tekrar 200 mL' ye tamamlandı. Bu çözültiden süzülerek ve süzülmeden alınan örneklerde element tayini yapıldı. Süzülmeden alınan örnekler mikrodalga fırında çözüldü.

3.3.3. Mikrodalga fırında numuneleri çözünürleştirme metodunun optimizasyonu

Mikrodalga fırında çözünürleştirmenin optimizasyonu için menengiçe benzer bitkisel ürünlerin çözünürleştirilme metotları kullanılmış ve yeni bir metot önerilmiştir.

Sabun için çözme metodu

Yaklaşık 250 mg numuneye 5 mL HNO₃, 2 mL HF eklenerek teflon kaplara konuldu. Karışım çalkalandı ve 10 dakika bekletildi. Mikrodalga fırında aşağıdaki sıcaklık programında çözüldü.

Çizelge 3.2. Sabun için sıcaklık programı [25]

Sıcaklık (°C)	170	190	100
Çıkış süresi (min)	2	5	1
Kalma süresi (min)	5	30	15

Zeytin yaprağı için çözme metodu

Yaklaşık 500 mg numuneye 2 mL HNO₃, 3 mL H₂O₂ eklenerek teflon kaplara konuldu. Karışım çalkalandı ve 20 dakika bekletildi. Mikrodalga fırında aşağıdaki sıcaklık programında çözüldü.

Çizelge 3.3. Zeytin yaprağı için sıcaklık programı [25]

Sıcaklık (°C)	145	170	190	100
Çıkış süresi (min)	2	5	2	1
Kalma süresi (min)	5	10	15	10

Zeytin yağı için çözme metodu

Yaklaşık 200 mg numuneye 10 mL HNO₃, 2 mL H₂O₂ eklenerek teflon kaplara konuldu. Mikrodalga fırında aşağıdaki sıcaklık programında çözüldü.

Çizelge 3.4. Zeytin yağı için sıcaklık programı [25]

Sıcaklık (°C)	160	210	100
Çıkış süresi (min)	5	3	1
Kalma süresi (min)	15	15	10

Çay için çözme metodu

Yaklaşık 500 mg numuneye 10 mL HNO₃ eklenerek teflon kaplara konuldu. Karışım çalkalandı ve 30 min bekletildi. Mikrodalga fırında aşağıdaki sıcaklık programında çözüldü.

Çizelge 3.5. Çay için sıcaklık programı [25]

Sıcaklık (°C)	150	160	190
Çıkış süresi (min)	5	5	5
Kalma süresi (min)	10	10	20

Menengiç için önerilen çözme metodu

Kurutulup tartılan yaklaşık 200 mg menengiç meyvesi üzerine 3 mL H₂O₂, 12 mL HNO₃ eklendi. Ve çözülmesi için mikrodalgaya koyuldu, yaklaşık 1 saat beklenildi.

Çizelge 3.6. Menengiç için önerilen sıcaklık programı

Sıcaklık (°C)	160	210	130	100
Çıkış süresi (min)	5	4	2	1
Kalma süresi (min)	15	15	10	5

Çözüldükten sonra soğumaya bırakıldı. Daha sonra menengiç, menengiç ve bittim sabunu çözeltileri, 50 mL ye ultra saf su ile tamamlandı.

3.3.4. ICP-OES ile element tayiniNitel tayin

ICP-OES ile yapılan tayinlerde, menengiçte bulunan elementler, verdikleri emisyon piklerinin dalga boylarının, elementlerin emisyon dalga boylarıyla karşılaştırılmalarına göre belirlenir. ICP-OES ile tayin edilebilen elementlerin tamamı nitel analizde taranmıştır. Ag, Al, Ar, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Pu, Rb, Re, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, elementlerinin çoğunluğu emisyon yaptıkları 3 farklı dalga boyu

referans alınarak aranmıştır. Çok az bir kısmı 3 ten az emisyon piki vermektedir, onlar da daha az dalga boyuna göre taranmıştır. Bunlardan C, S gibi ametaller ICP-OES ile nicel tayine uygun olmadığından bu yöntemle tayin edilmemiştir.

Nicel tayin

Numunede emisyon piki veren elementlere ait en uygun dalga boyları seçilerek o dalga boyunda nicel analiz yapılmıştır. Dalga boyunun seçiminde aynı elemente ait emisyonların gözlenebilme sınırı düşük olanı, sinyal/gürültü oranı veya pik şiddeti yüksek olanı tercih edilmiştir. Bu elementlerden Hg, As, Sb, Bi, Te, Se ICP-OES Hidrür sistemiyle tayin edilmiştir.

3.3.5. ICP-OES Hidrür ve soğuk buhar tekniğiyle element tayini

Civa tayini

Standartların Hazırlanması: 5-10-50-100 µg/L civa standartları hazırlanır. Standartlar hazırlanırken seyreltmeler % 5' lik HCl çözeltisi ile yapılır. Hepsine 2-3 damla $KMnO_4$ çözeltisi damlatılır.

Numunelerin Hazırlanması: Numuneler % 5' lik HCl içerecek şekilde hazırlanır. Seyreltmeler % 3 lük HCl çözeltisi ile yapılır. Hepsine 2-3 damla $KMnO_4$ çözeltisi damlatılır. Hg derişimi soğuk buhar tekniğiyle ölçülür.

Arsenik ve antimon tayini

Standartların hazırlanması: 5-10-50-100 µg/L antimon ve arsenik karma standartları hazırlanır. Standartlar hazırlanırken seyreltmeler % 5 lik HCl çözeltisi ile yapılır.

Numunelerin hazırlanması: Numuneler % 5 HCl içerecek şekilde hazırlanır.

Tüm standartlara ve numunelere 1 mL KI+Askorbik asit çözeltisi ilave edilir ve 20-45 min beklenir ve hidrür sisteminde ölçülür.

Selenyum, Bizmut, Tellür tayini

Standartların hazırlanması: 5-10-50-100 µg/L selenyum, bizmut, tellür standartları hazırlanır. Standartlar hazırlanırken seyreltmeler % 5' lik HCl çözeltisi ile yapılır.

Numunelerin hazırlanması: Numuneler % 10 HCl içerecek şekilde hazırlanır.

Tüm standart ve numunelere 1 mL 1+1 HCl çözeltisi ilave edilir ve 20 dakika 90 °C lik su banyosunda ağzı açık olarak bekletilir, oda sıcaklığında soğutulduktan sonra hidrür sisteminde ölçülür.

Çizelge 3.7. ICP-OES için cihaz üreticisi tarafından verilen elementlere ait dalga boyları ve gözlenebilme sınırları [26]

ELEMENTLER	ICP-OES ile gözlenebilme sınırı (µg/L)	Seçilen dalga boyları (nm)
Al	3	396,153
As	20	228,812
B	1	249,772
Ba	0,1	455,403
Bi	20	306,766
Ca	0,02	317,933
Cd	1	228,802
Ce	5	418,660
Co	1	228,616
Cr	2	284,325
Cs	10	455,531
Cu	0,4	327,393
Fe	2	238,204
Ge	20	209,426
Hg	1	253,652
In	9	230,606
K	20	766,490
La	1	408,672
Li	0,3	610,362
Mg	0,1	285,213
Mn	0,4	259,372
Mo	3	202,031
Na	3	589,592
Ni	5	231,604
P	30	213,617
Pb	10	220,353
Pd	3	340,458
S	30	181,975
Sb	10	206,836
Sc	0,3	361,383
Se	50	196,026
Si	4	251,611
Sn	30	189,927
Sr	0,06	407,771
Te	10	214,281
Ti	0,5	334,940
U	15	385,958
V	0,5	310,230
W	8	224,876
Zn	1	213,857

3.3.6. Menengiçte nem oranının tespiti

0,3 er g 5 tane menengiç numunesi iyice öğütüldü ve tartıldı. 120 °C de 24 saat bekletildi tartıldı. Yarım saat etüvde bekletildi ve sonra yeniden tartıldı. Sabit tartıma gelinceye kadar bu işlem uygulandı. Başlangıçtaki ile sabit tartım sonuçları arasındaki fark bulundu. % Nem ortalaması ve standart sapması hesaplandı.

3.3.7. Standart referans çay (SRM) ile yöntemin doğruluğunun saptanması

0,25 g civarında çay alındı, çay için önerilen metot kullanılarak çözünürleştirme işlemi yapıldı [25]. Çay numunesindeki elementlerden, menengiçte tayin edilen Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Hg, Li, Mo, Sb, Sc, Se, V, B, Cu, Ni, Pb, Sr, Ba, Na, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, P, K, S tayini ICP-OES ile yapıldı. (Hg, Sb, Bi, As, Se, Hidrür sistemiyle ölçülmüştür). SRM tablosundaki değerler gruplandırıldı.

Çizelge 3.8. Çay numunesindeki elementlerin derişimlerine göre hazırlanan standart çözeltiler

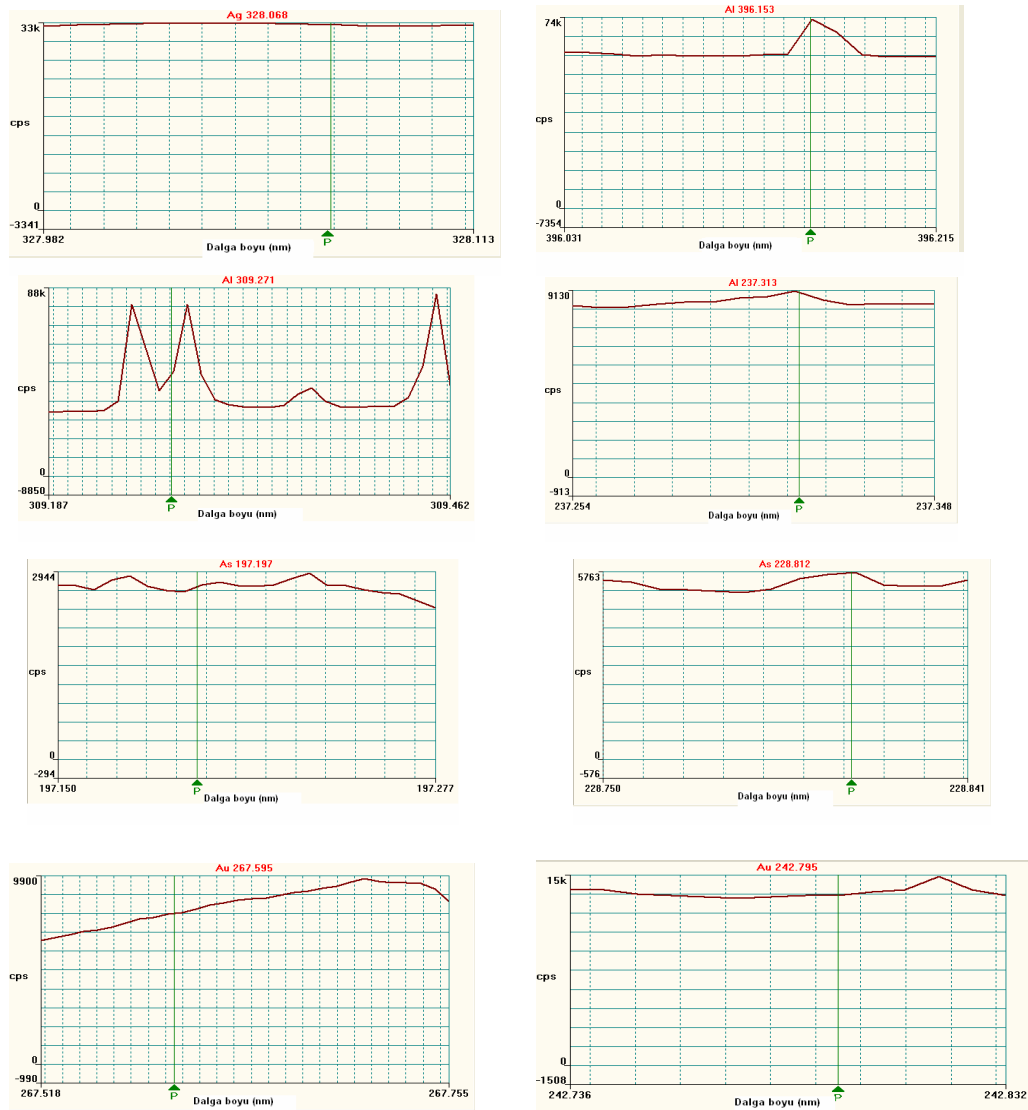
	1. Grup elementler 0,038-0,86 (mg/kg) arası	2.Grup elementleri 4,40-17,30 (mg/kg) arası	3.Grup elementleri 24-264 (mg/kg) arası	4.Grup elementleri 1240-16600 (mg/kg) arası
	Mo, Sc, Cd, Al, Co, Cr, Cs, Li, V	Pb, B, Cu, Ni, Sr	Ba, Na, Ti, Fe	Ca, Mg, Mn, P, K,
Standart	I.grup (µg/L)	II.grup (µg/L)	III.grup (µg/L)	IV.grup (mg/L)
ST1	2	50	250	1
ST2	4	100	500	2
ST3	6	150	750	3
ST4	8	200	1000	4

SRM (standart çay yaprağı) çözeltileri (25 mL' ye tamamlanır). (4. Grup için numune 25 kat seyreltilir)

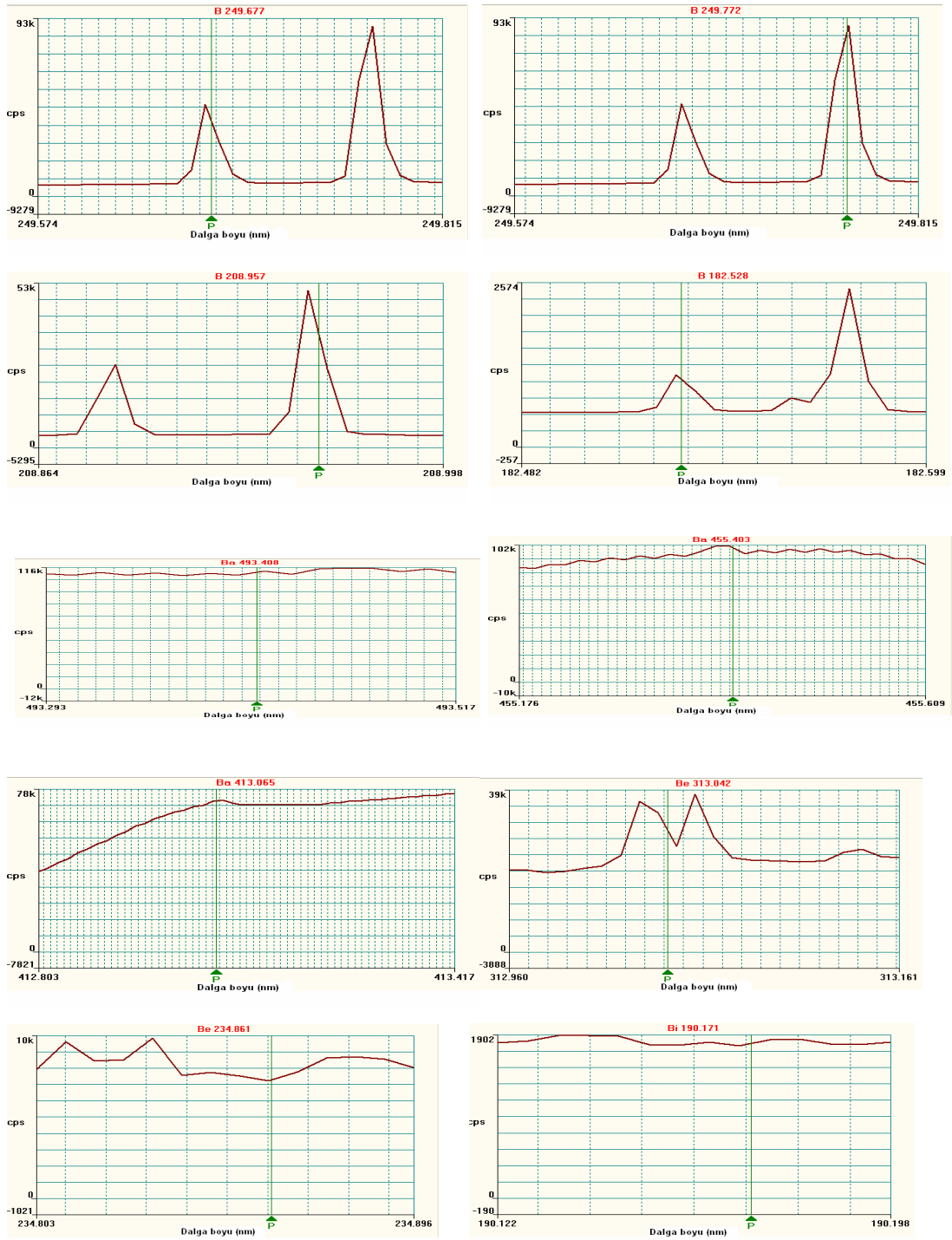
4. SONUÇLAR

4.1. Menengiçteki Metal ve Yarı Metallerin Nitel Analizi

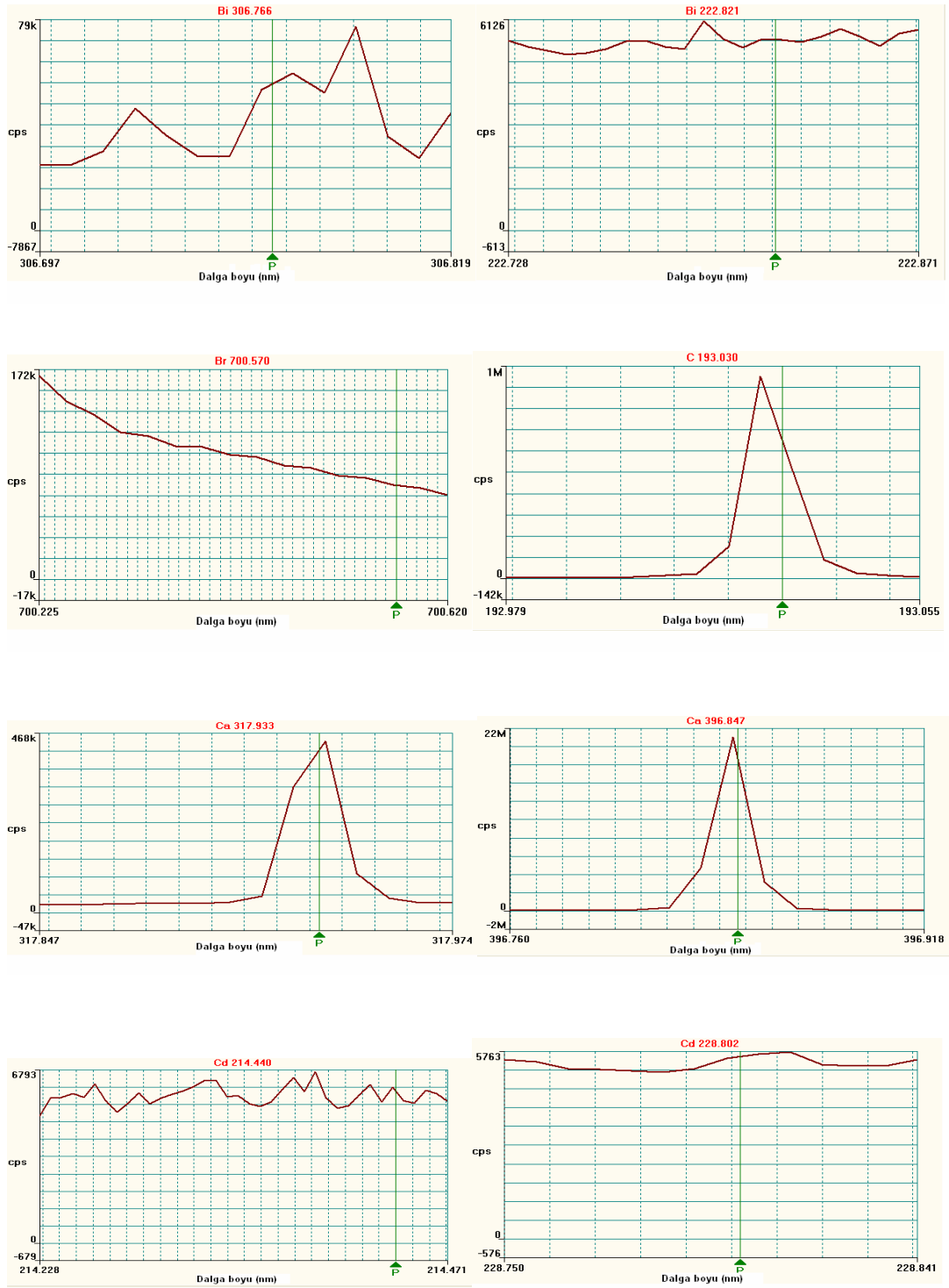
Menengiçte bulunan elementlerin nitel tayini için aşağıdaki spektrumlar elde edildi. Spektrumlara bakılarak menengiçte bulunan ve bulunamayan elementler belirlendi.



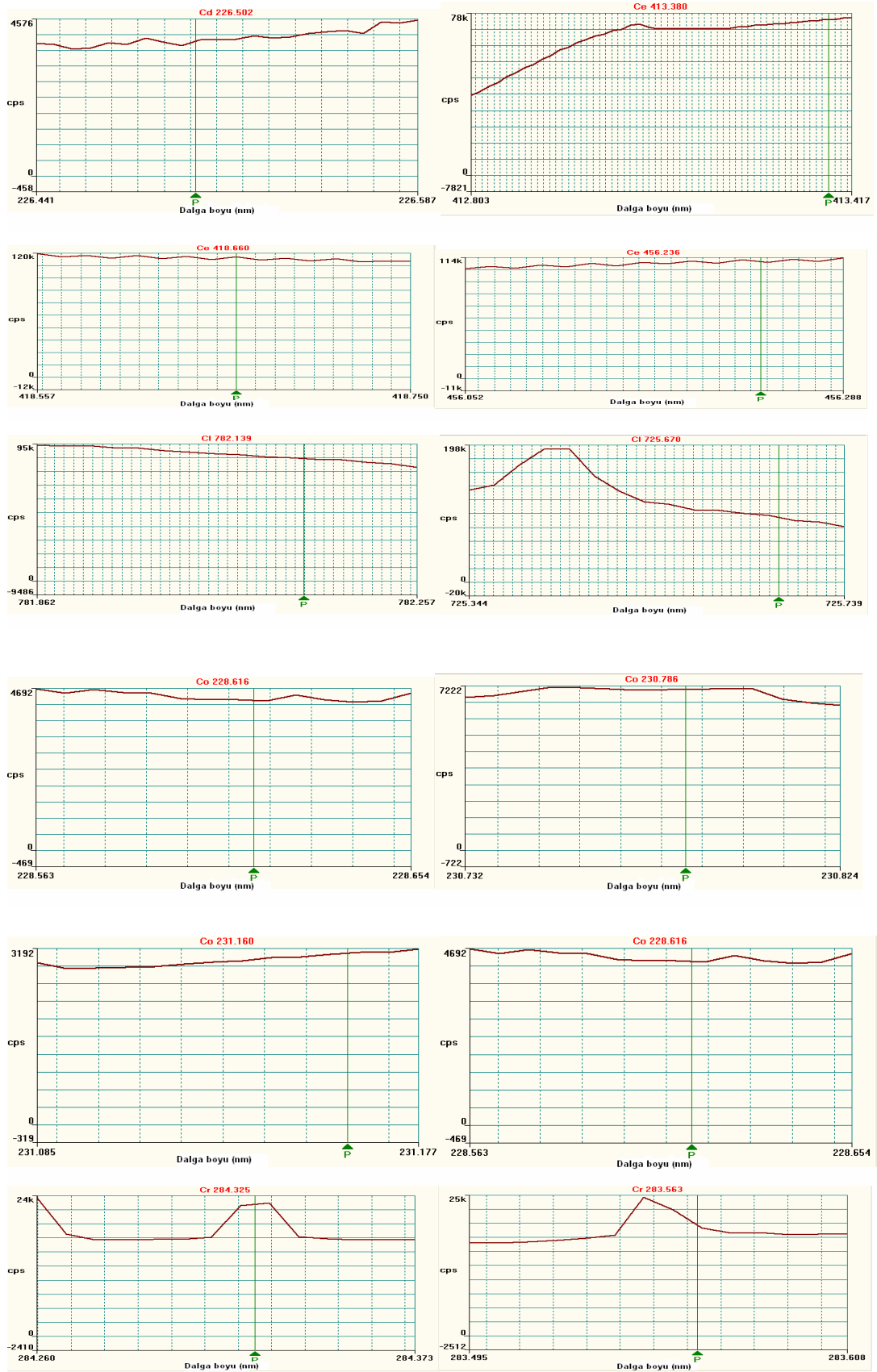
Şekil 4.1. Menengiçteki metallerin spektrumları



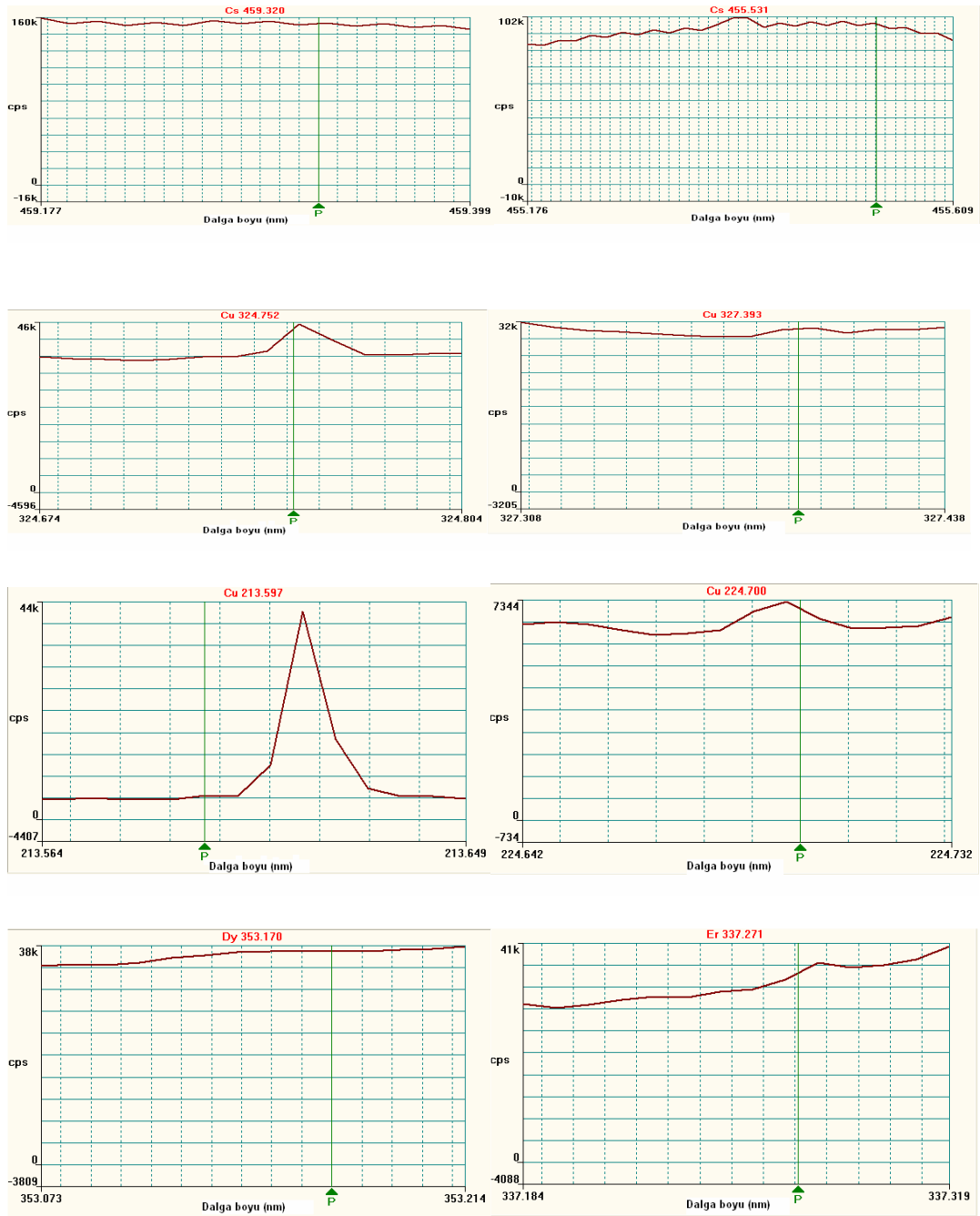
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



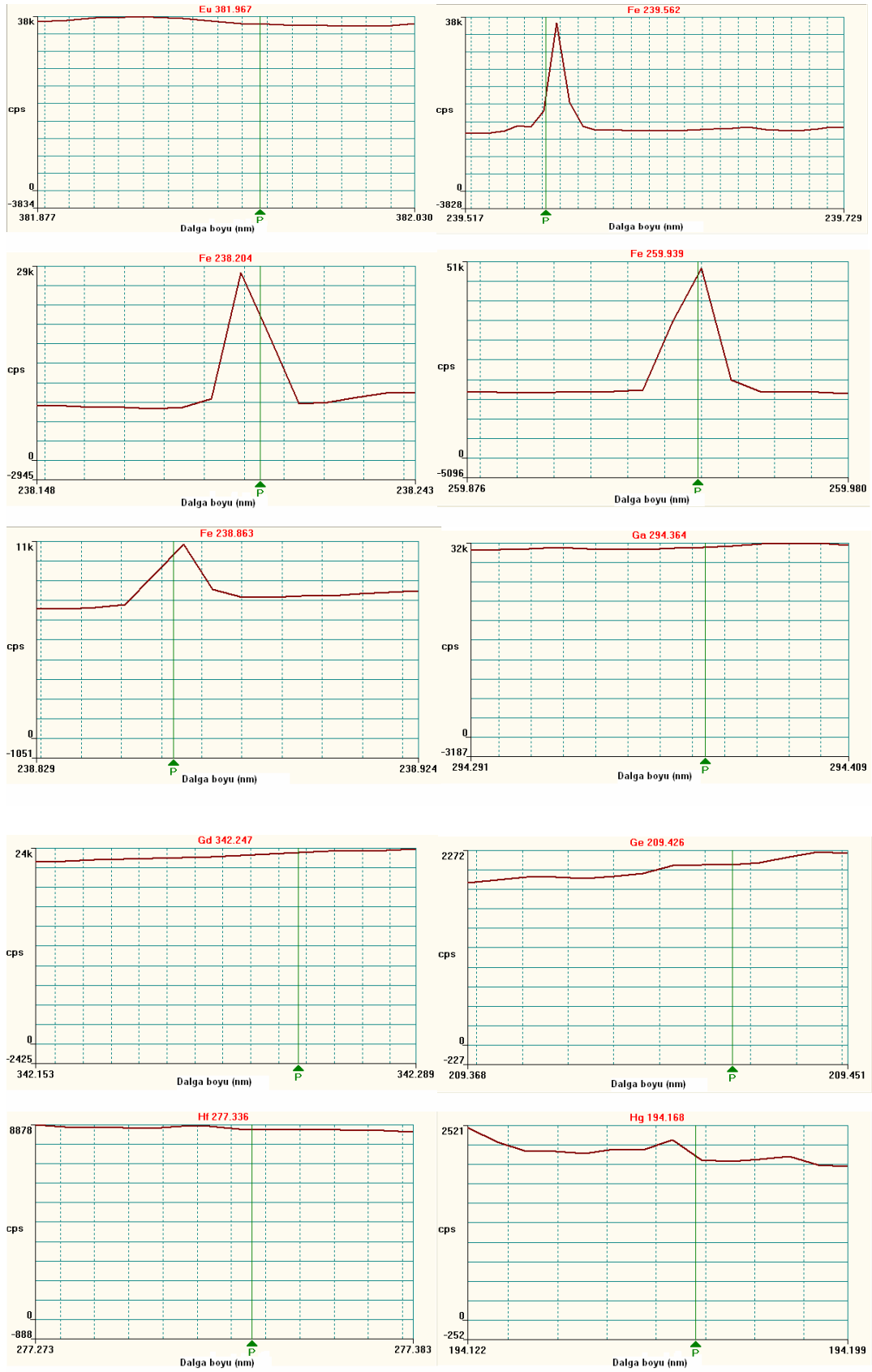
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



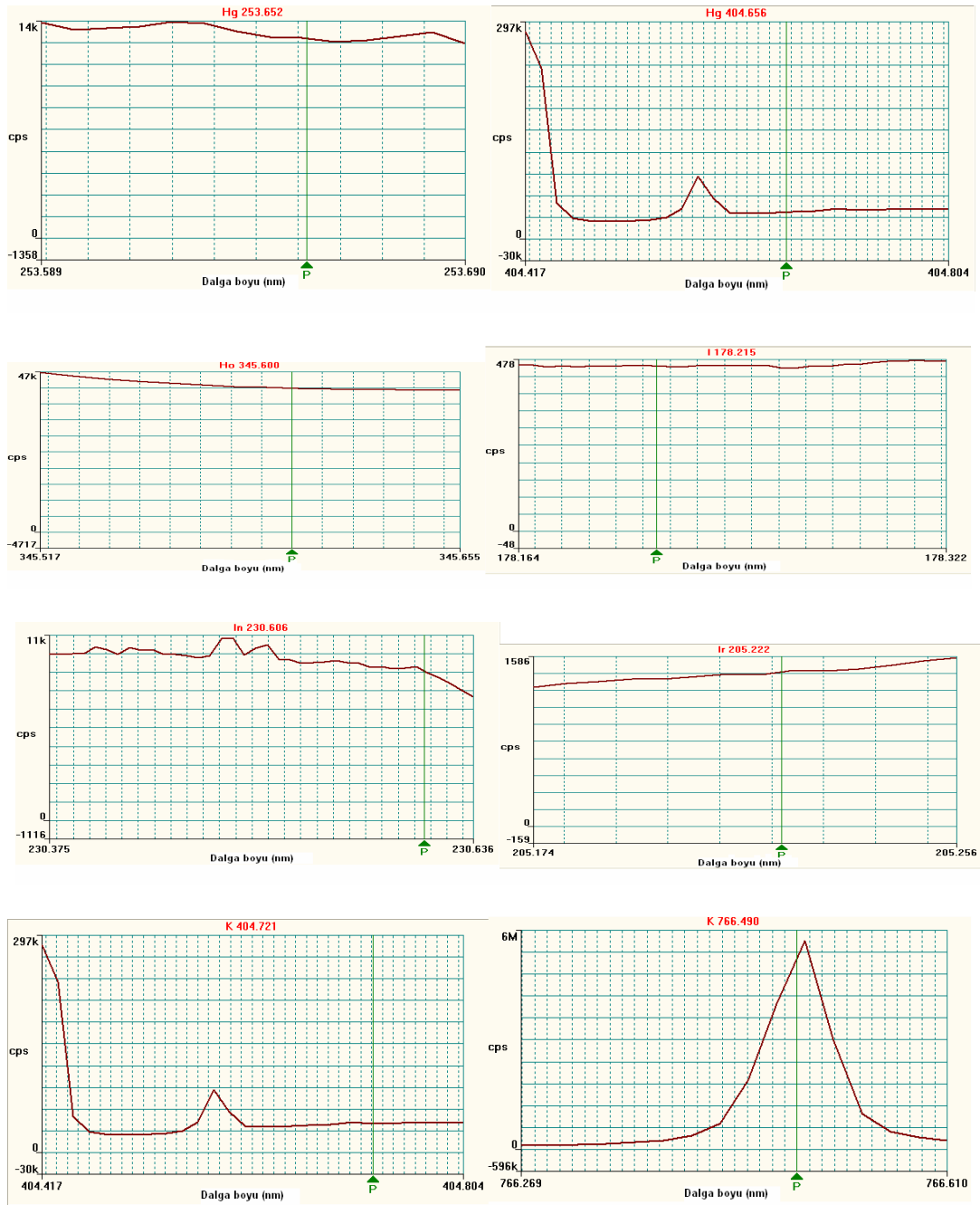
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



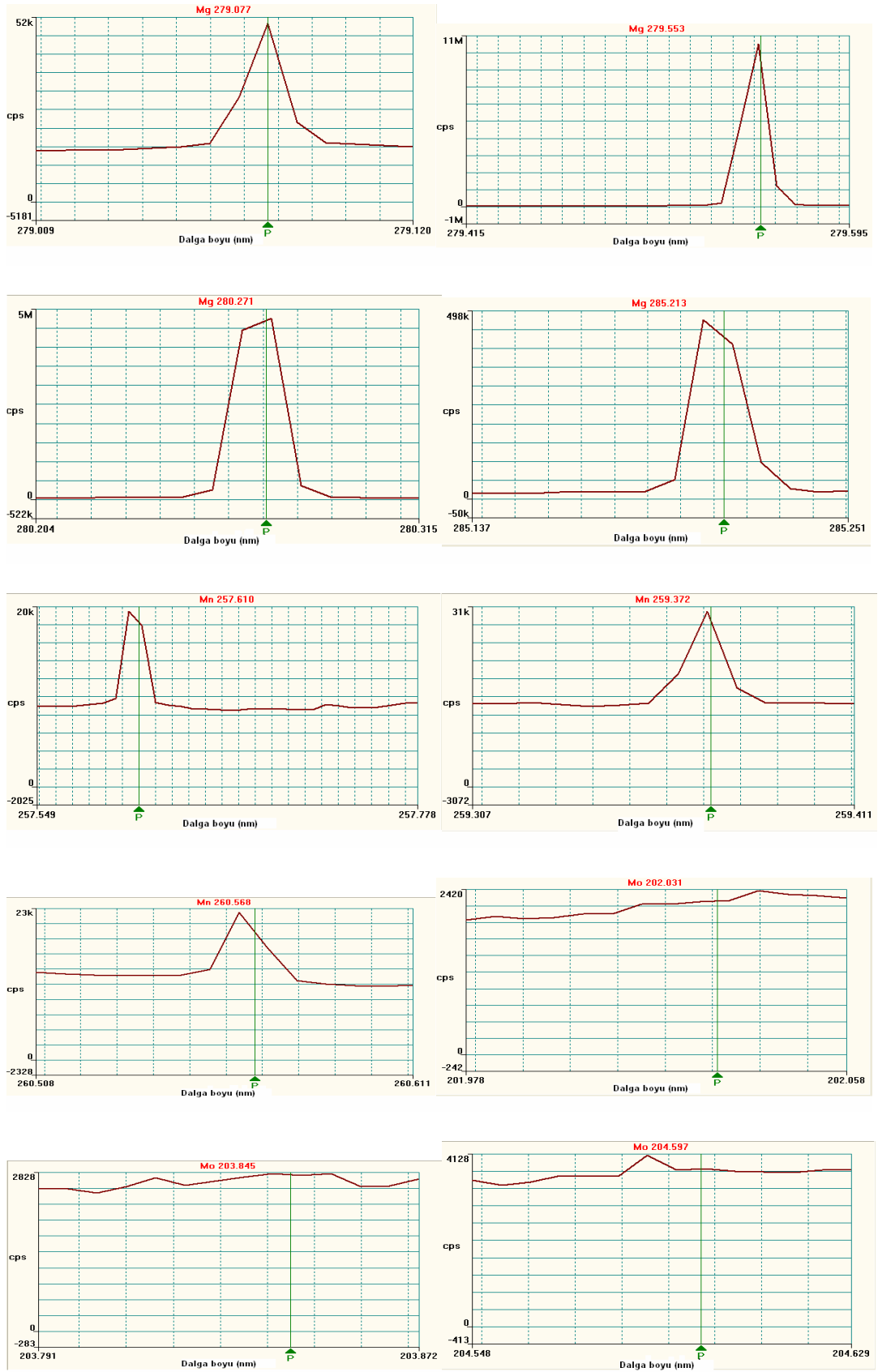
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



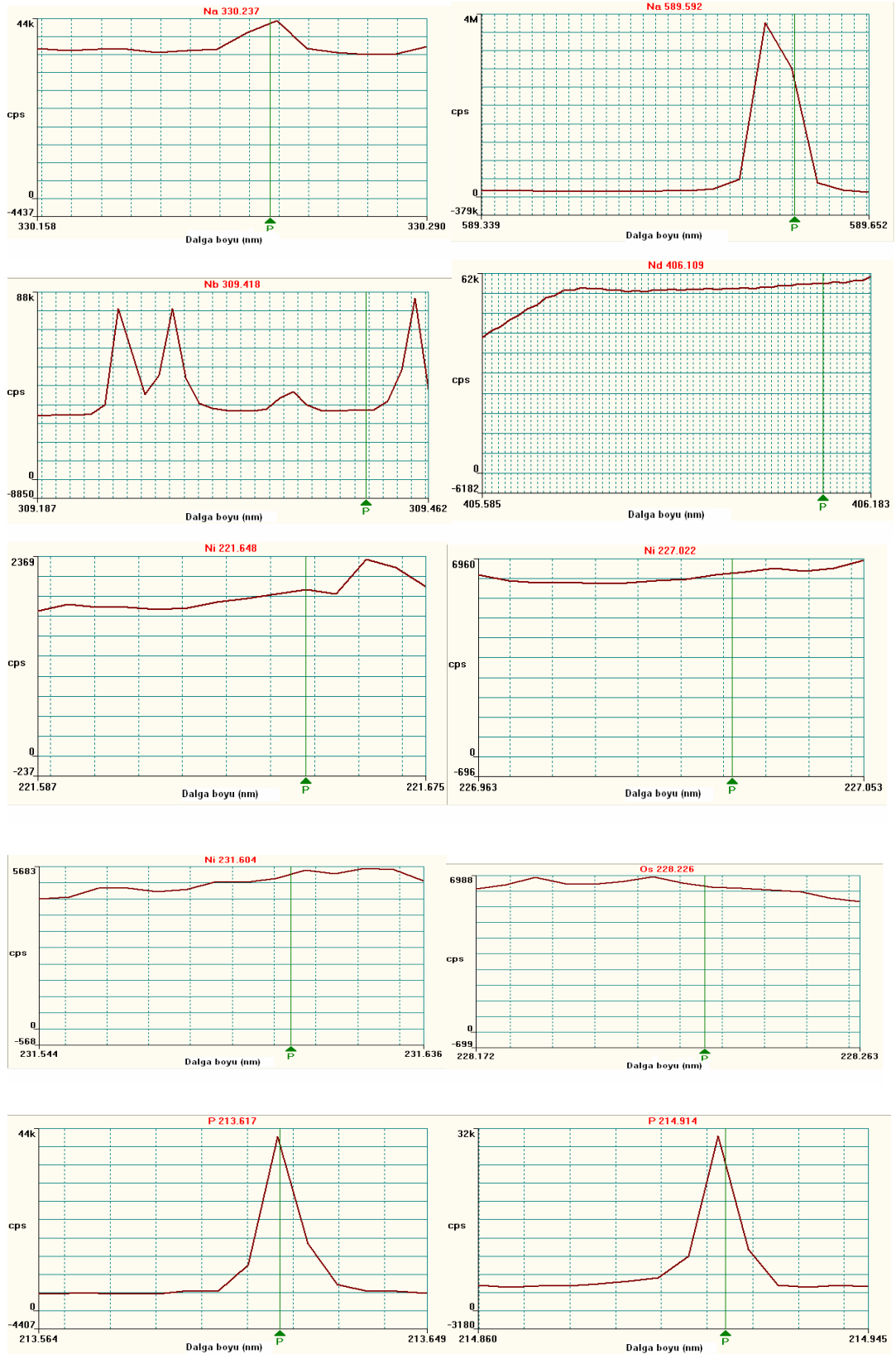
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



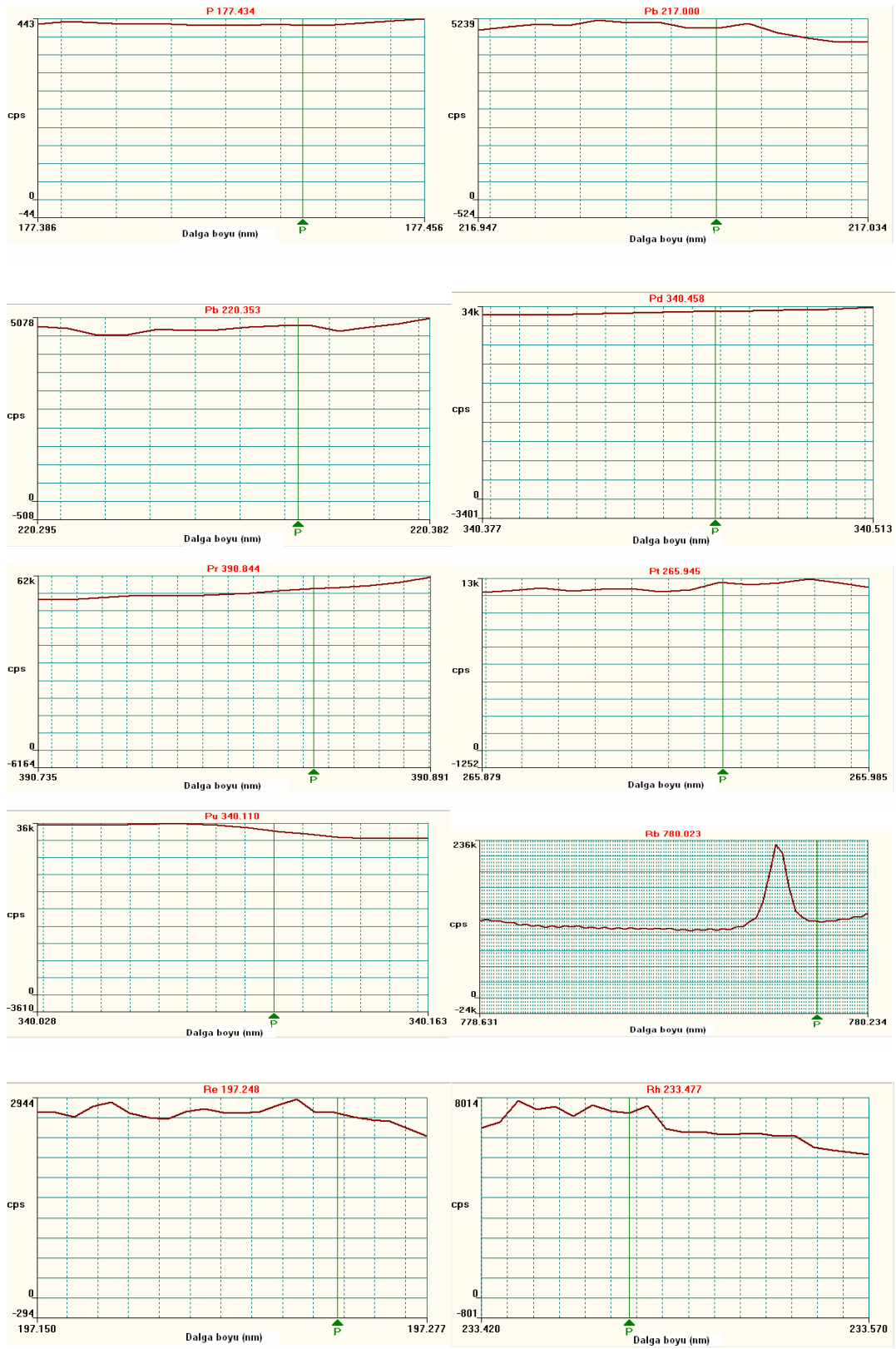
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



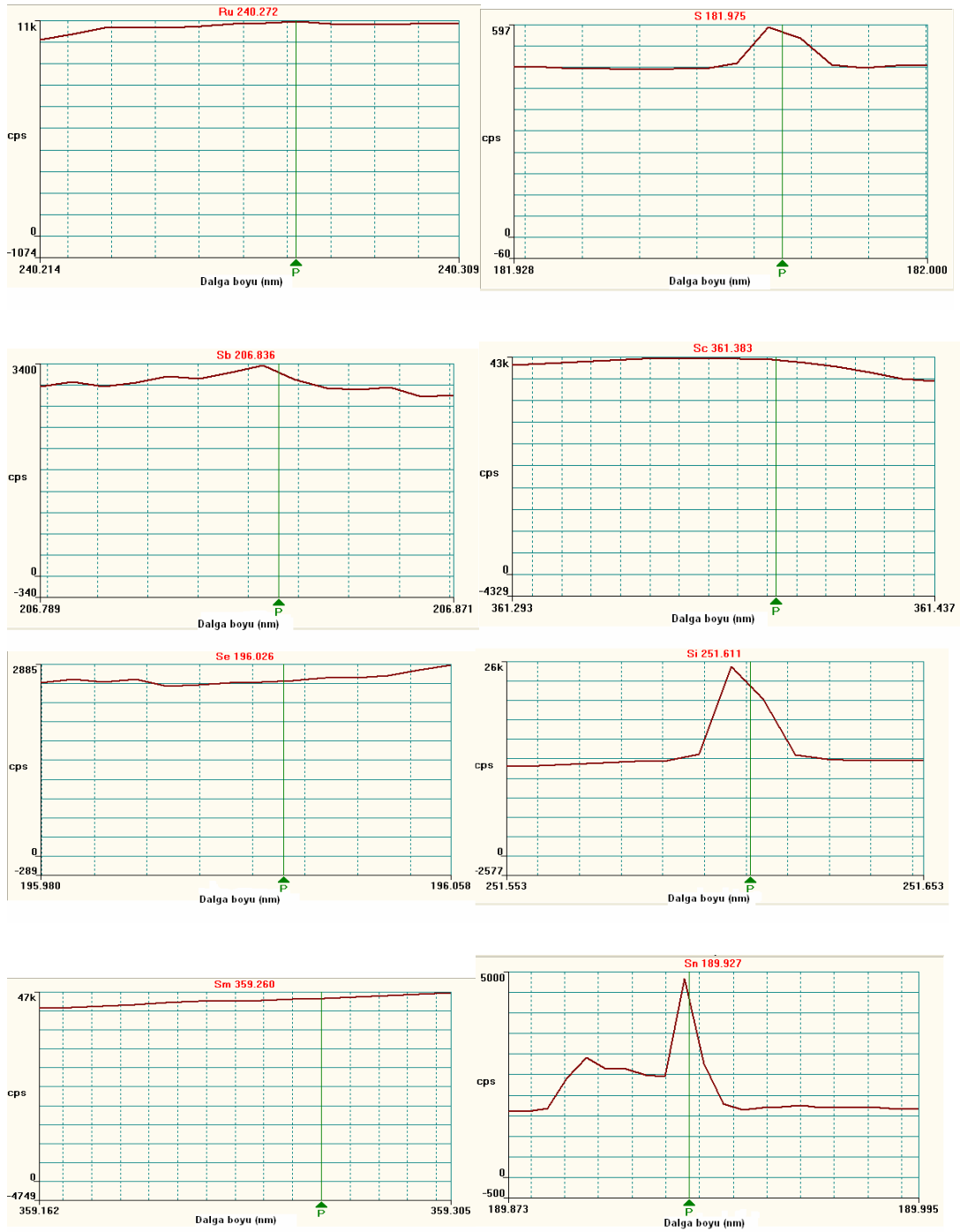
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



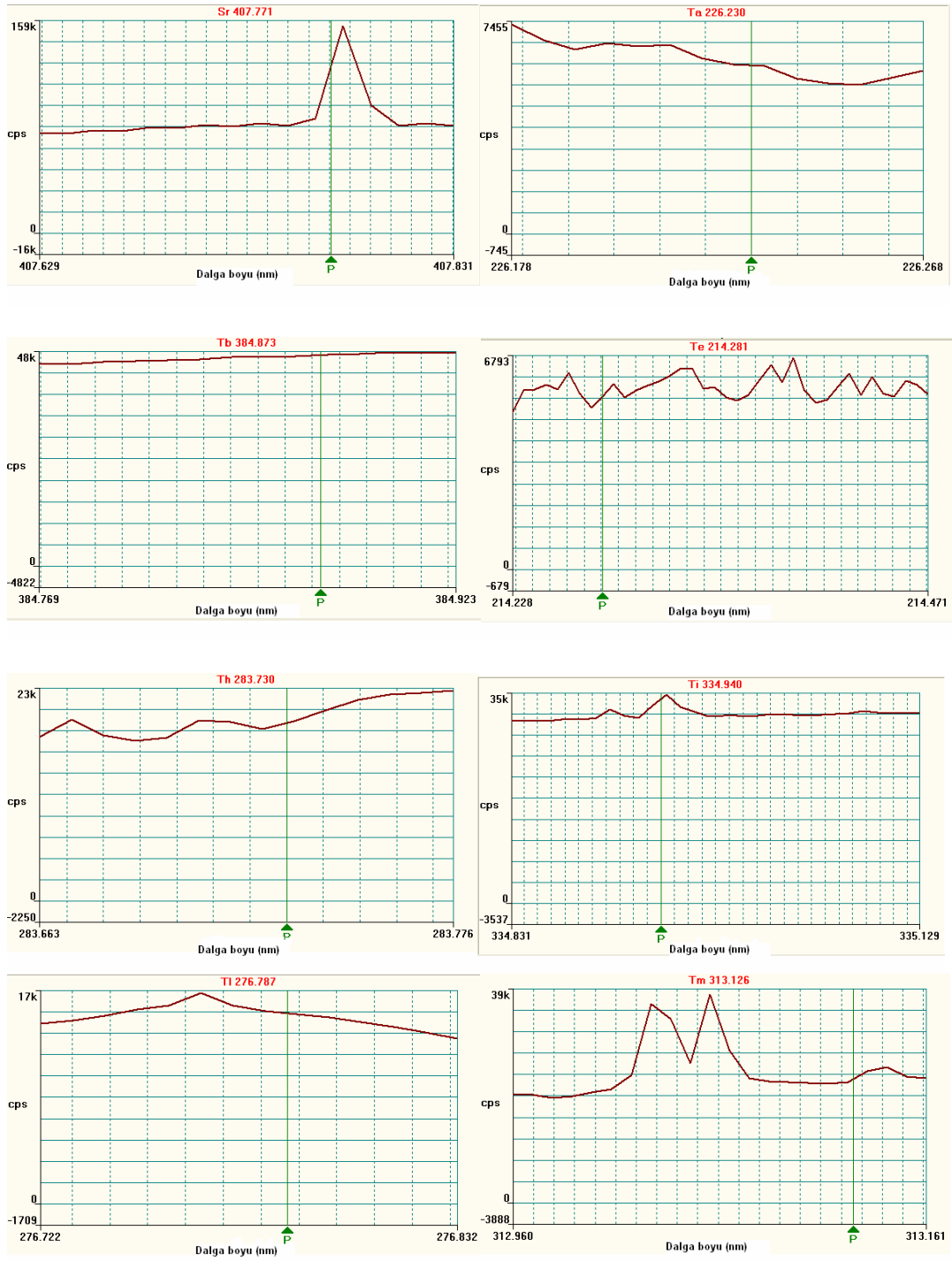
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



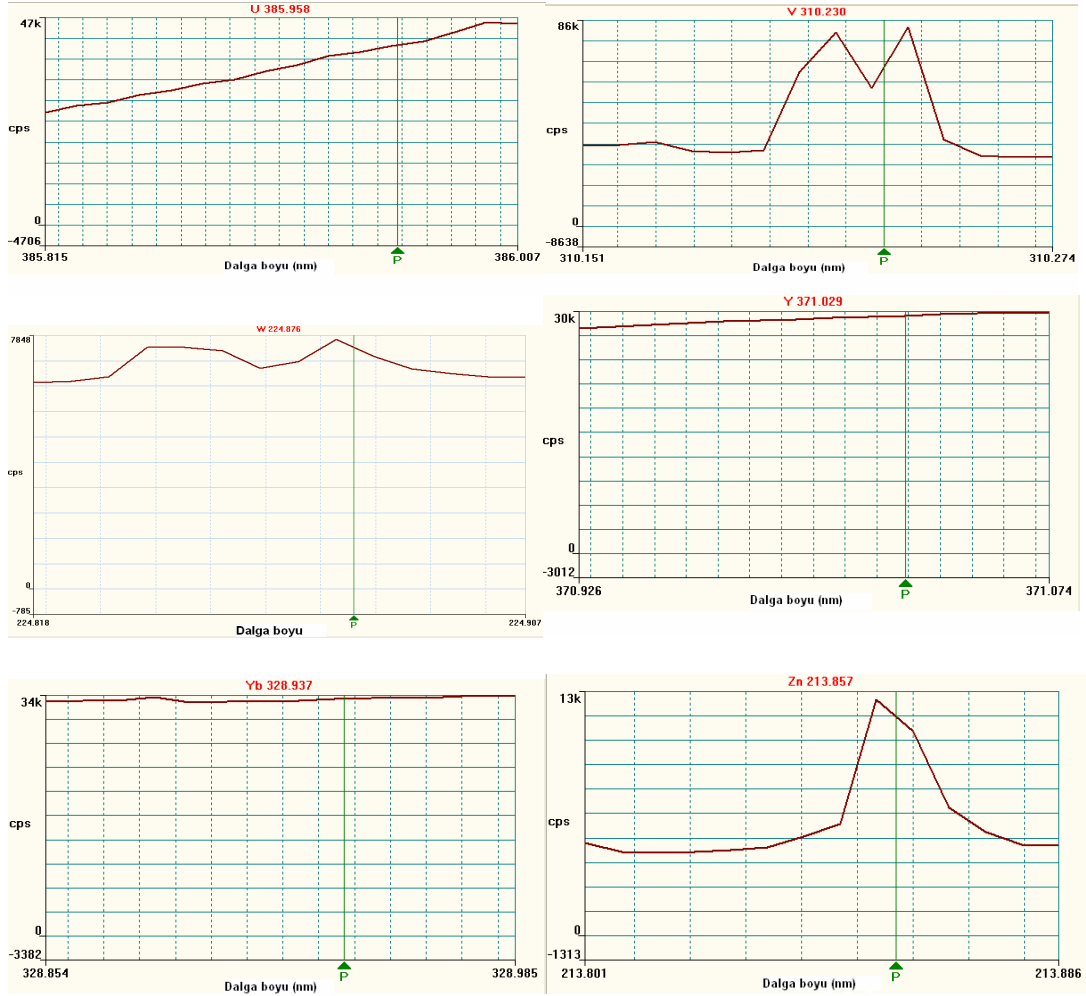
Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları



Şekil 4.1. (Devam) Menengiçteki metallerin spektrumları

Yukarıdaki emisyon spektrumları incelendiğinde Al, As, B, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, V, W, Zn, elementlerine ait pikler gözlenmektedir. Bundan dolayı C ve S dışındaki elementlerin miktarları tayin edilmiştir.

4.2. Menengiç Meyvesi ve Ürünlerindeki Elementlerin Nicel Tayini

Menengiç meyvesi, bittim sabunu, menengiç sabunu, menengiç kahvesindeki metal ve yarı metallerin derişimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Menengiç ve ürünlerindeki elementler

ELEMENTLER	Menengiç (mg/kg)	Bittim Sabunu (mg/kg)	Menengiç Sabunu (mg/kg)	Menengiç Kahvesi (mg/kg)
Al	46±2	8±1	16±1	121±17
As	0,99±0,11	0,83±0,09	3±1	0,53±0,07
B	5±1	-	-	4±1
Ba	0,59±0,13	-	1,02±0,12	1,57±0,67
Bi	0,38±0,06	0,40±0,06	1,13±0,26	-
Ca	(1,52±0,12)×10 ³	42±2	399±13	(1,22±0,07)×10 ³
Cd	0,44±0,11	0,65±0,03	0,52±0,04	0,45±0,03
Co	1,22±0,03	0,220±0,009	1,14±0,05	1,18±0,03
Cr	1,80±0,13	0,76±0,07	0,94±0,16	1,10±0,15
Cu	3,66±0,42	-	-	-
Fe	30±1	16±3	66±5	89,12±2,25
Ge	4,33±0,34	6,30±0,16	5,92±0,47	-
Hg	1,26±0,20	1,50±0,26	0,88±0,09	-
In	1,58±0,16	1,61±0,03	1,45±0,07	1,23±0,07
K	(4,71±0,17)×10 ³	336±7	275±16	(7,91±0,19)×10 ³
La	4,61±0,21	5,16±0,12	4,99±0,05	5,44±0,61
Li	0,65±0,02	0,65±0,03	3,32±0,04	0,57±0,02
Mg	545±19	26,29±0,55	102±2	416±12
Mn	5,71±0,14	0,260±0,007	1,03±0,07	7±1
Mo	0,38±0,06	0,84±0,08	0,77±0,12	0,74±0,11
Na	378±8	-	-	13,62±0,24
Ni	1,40±0,28	0,22±0,06	-	-
P	(1,53±0,025)×10 ⁴	985±14	(1,72±0,54)×10 ³	786±16
Pb	2,12±0,29	0,21±0,01	2,27±0,37	2,23±0,30
Pd	1,03±0,12	1,45±0,11	1,40±0,08	1,03±0,20
Sb	3,74±0,24	1,32±0,35	3,78±0,51	0,401±0,020
Sc	0,160±0,006	0,22±0,06	0,22±0,02	0,270±0,002
Se	1,85±0,65	3,79±0,09	1,88±0,23	2,60±0,06
Si	39±3	16,82±0,41	277±16	124±11
Sn	36±6	109±1	110±3	28,77±0,41
Sr	1,43±0,15	0,22±0,05	6,560±0,006	1,77±0,11
Te	44±4	59±2	57±3	5±1
Ti	1,07±0,16	0,94±0,04	6,12±0,25	-
V	3,62±0,54	3,87±0,19	3,29±0,20	3,29±0,20
W	1,32±0,39	11±1	12±1	1,154±0,002
Zn	11±1	1,53±0,43	4,36±0,23	16±2

Sonuçlar, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.(- ile gösterilenler gözlenememiştir)

Menengiç kahvesinin içime hazırlanmasıyla elde edilen çözeltilerde metal ve yarı metallerin nicel tayin sonuçları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Menengiç kahvesinde ve çözeltisindeki elementlerin nicel tayini

ELEMENTLER	Menengiç (mg/kg)	Menengiç Kahvesi (mg/kg)	Süzülmeyen kahveler	Süzülen kahveler	Türk Gıda kodeksine göre en fazla değerler (mg/kg) [27]
			Çözeltideki derişim (mg/L)	Süzüntüdeki derişim (mg/L)	
Al	46±2	121±17	17±5	0,46±0,13	2 (bira)
As	0,99±0,11	0,53±0,07	0,095±0,004	0,037±0,01	0,2 (meyve suyu) 1 (şekerleme)
B	5±1	4±1	0,68±0,02	1,77±0,11	
Ba	0,59±0,13	1,57±0,67	0,328±0,007	0,33±0,04	
Bi	0,38±0,06	-	-	-	
Ca	(1,52±0,12)×10 ³	(1,22±0,07)×10 ³	111±6	145±5	
Cd	0,44±0,11	0,45±0,03	0,076±0,002	0,043±0,007	0,05 (meyve suyu)
Co	1,22±0,03	1,18±0,03	0,152±0,007	0,142±0,005	0,2 (bira)
Cr	1,80±0,13	1,10±0,15	0,152±0,001	0,089±0,004	
Cu	3,66±0,42	-	-	-	5 (meyve suyu)
Fe	30±1	89,12±2,25	13±3	1,78±0,04	15 (meyve suyu)
Ge	4,33±0,34	-	-	-	
Hg	1,26±0,20	-	-	-	0,01 (meyve suyu)
In	1,58±0,16	1,23±0,07	0,133±0,092	0,10±0,02	
K	(4,71±0,17)×10 ³	(7,91±0,19)×10 ³	(1,52±0,15)×10 ³	(3,33±0,15)×10 ³	
La	4,61±0,21	5,44±0,61	0,30±0,02	0,592±0,014	
Li	0,65±0,02	0,57±0,02	0,078±0,002	0,074±0,004	
Mg	545±19	416±12	55±5	137±3	
Mn	5,71±0,14	7±1	1,11±0,05	2±1	
Mo	0,38±0,06	0,74±0,11	0,13±0,02	0,045±0,001	
Na	378±8	13,62±0,24	4,1±0,2	5±3	
Ni	1,40±0,28	-	-	-	0,1 (bira)
P	(1,53±0,03)×10 ⁴	786±16	45±3	95±7	
Pb	2,12±0,29	2,23±0,30	0,25±0,08	0,17±0,01	0,05 (meyvesuyu)
Pd	1,03±0,12	1,03±0,20	0,13±0,02	0,15±0,03	
Sb	3,74±0,24	0,401±0,020	0,083±0,030	0,038±0,001	
Sc	0,160±0,006	0,270±0,002	0,033±0,004	0,031±0,005	
Se	1,85±0,65	2,60±0,06	0,50±0,03	0,14±0,06	
Si	39±3	124±11	21±2	7±1	
Sn	36±6	28,77±0,41	2,4±0,1	4,2±0,4	200 (meyve suyu)
Sr	1,43±0,15	1,77±0,11	0,24±0,08	0,41±0,03	
Te	44±4	5±1	0,76±0,05	0,089±0,004	
Ti	1,07±0,16	-	-	-	
V	3,62±0,54	3,29±0,20	0,20±0,02	0,42±0,02	
W	1,32±0,39	1,154±0,002	0,224±0,050	0,037±0,01	
Zn	11±1	16±2	1,44±0,44	2,69±0,23	5 (meyve suyu)

Sonuçlar, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. (- ile gösterilenler gözlenememiştir)

Menengiç meyvesindeki metal ve yarı metallerin nicel tayini için elde edilen değerler, literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır(Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Menengiç için elde edilen element derişimlerinin literatürdeki değerlerle karşılaştırılması

Element	Menengiç (mg/kg)	Menengiç (mg/kg) [12]
Ag	-	2,57 ± 0,14
Al	46±2	16,96 ± 0,22
As	0,99±0,11	10,12 ± 0,18
B	5±1	29,90 ± 0,51
Ba	0,59±0,13	0,54 ± 0,01
Bi	0,38±0,06	9,59 ± 0,17
Ca	(1,52±0,12)×10 ³	924,39 ± 2,36
Cd	0,44±0,11	1,98 ± 0,06
Co	1,22±0,03	2,07 ± 0,04
Cr	1,80±0,13	3,91 ± 0,08
Cu	3,66±0,42	1,28 ± 0,11
Fe	30±1	41,78 ± 0,84
Ge	4,33±0,34	-
Hg	1,26±0,20	-
In	1,58±0,16	-
K	(4,71±0,17)×10 ³	1364,19 ± 3,21
La	4,61±0,21	-
Li	0,65±0,02	5,97 ± 0,08
Mg	545±19	318,39 ± 1,02
Mn	5,71±0,14	1,23 ± 0,07
Mo	0,38±0,06	-
Na	378±8	906,64 ± 2,21
Ni	1,40±0,28	1,05 ± 0,01
P	(1,53±0,03)×10 ⁴	801,88 ± 1,74
Pb	2,12±0,29	30,15 ± 0,12
Pd	1,03±0,12	-
Sb	3,74±0,24	-
Sc	0,160±0,006	-
Se	1,85±0,65	6,20 ± 0,21
Si	39±3	-
Sn	36±6	-
Sr	1,43±0,15	7,29 ± 0,72
Te	44±4	-
Ti	1,07±0,16	1,88 ± 0,15
V	3,62±0,54	0,87 ± 0,03
W	1,32±0,39	-
Zn	11±1	3,09 ± 0,17

Sonuçlar, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.(- ile gösterilenler gözlenememiştir)

ICP-OES ile ölçümün doğruluğu için Standart çay numunesinde elde edilen metal ve yarı metallerin nicel tayin sonuçları Çizelge 4.4. de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Standart referans madde (GBW 07605 çay numunesi) ile doğruluk analizi

Elementler	SRM de bulunan değerler (mg/kg)	SRM de verilen değerler (mg/kg)	% Hata
Al	0,27±0,05	0,30	-10,00
As	0,26±0,04	0,28	-7,14
Bi	0,059±0,013	0,063	-6,35
Cd	0,059±0,012	0,057	+3,50
Co	0,16±0,03	0,18	-11,11
Cr	0,75±0,11	0,80	-6,25
Cs	0,27±0,05	0,29	-6,89
Hg	0,014±0,004	0,013	+7,69
Li	0,34±0,01	0,36	-5,55
Mo	0,036±0,001	0,038	-5,26
Sb	0,052±0,011	0,056	-7,14
Sc	0,087±0,011	0,085	+2,35
Se	0,067±0,012	0,072	-7,46
V	0,83±0,07	0,86	-3,48
B	14,56±0,52	15,00	-2,93
Cu	16,36±0,16	17,30	-5,43
Ni	4,4±0,3	4,60	-4,34
Pb	4,64±0,27	4,40	+5,45
Sr	14,42±0,35	15,20	-5,13
Ba	58,33±0,24	58,00	+0,60
Na	42,4±0,1	44,00	-3,64
Ti	23,10±0,04	24,00	-3,75
Fe	248±3	264,00	-5,84
Ca	(4,19±0,01) x10 ³	4300,00	-2,58
Mg	(1,68±0,02)x10 ³	1700,00	-1,06
Mn	1198±5	1240,00	-3,39
K	(1,599±0,007)x10 ⁴	16600,00	-3,69
P	(2,70±0,05)x10 ³	2840,00	-5,00

Sonuçlar, 3 deneyin ortalamasına göre elde edilmiş ve standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir.

4.3. Elementel Analiz Sonuçları (C, H, S, N)

C, H, N, S tayinleri, Elementel Analiz Cihazıyla yapılmış, sonuçlar ve standart sapmaları ile birlikte çizelge 4.5' te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Menengiçte bulunan elementel analiz sonuçları

Numune	%C	%H	%N	%S
Ortalama değer	56,84± 0,52	7,91±0,38	2,23±0,10	0,089±0,005

Tübitak, Ankara Test ve Analiz Laboratuvarın da yapılan analiz sonuçlarıdır. Sonuçlar, 3 deneyin ortalamasına göre elde edilmiş ve standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir.

4.4. Menengiçte Nem Tayini

Menengiç meyvesindeki nem tayini için yapılan tartım sonuçları ve % nem miktarları Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Menengiçte nem tayini için elde edilen sonuçlar

Numuneler	Birinci tartım (yaş madde)	İkinci tartım	Üçüncü tartım	Dördüncü tartım	% Nem
1. Numune	0,3152 g	0,3065 g	0,3048 g	0,3045 g	3,39
2. Numune	0,3191 g	0,3065 g	0,3055 g	0,3053 g	4,32
3. Numune	0,3163 g	0,2972 g	0,2962 g	0,2959 g	6,45
4. Numune	0,3390 g	0,3246 g	0,3234 g	0,3230 g	4,72
5. Numune	0,3296 g	0,3168 g	0,3140 g	0,3137 g	4,82

Menengiç' in nem içeriği % (m/m) : 4,7±1,1

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

❖ Biyolojik örneklerin çözünürleştirilmesine ilişkin önerilen menengiçe yakın olduğu için seçilen sabun, zeytin yaprağı, zeytinyağı ve çay çözme yöntemleri denenmiştir. Daha fazla elementte daha iyi sonuç veren yeni bir çözme yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemle genel olarak bütün elementlerden daha fazla element miktarı elde edilmiştir.

❖ ICP-OES ile tayin edilebilen elementlerin tamamı nitel analizde aranmıştır. Ag, Al, Ar, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Pu, Rb, Re, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, elementlerinin çoğunluğu emisyon yaptıkları 3 farklı dalga boyu referans alınarak aranmıştır.

❖ Bu elementlerden menengiçe Ag, Al, B, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, U, V, W, Zn elementlerinin bulunduğu anlaşılmıştır. C ve S haricindeki elementler nicel olarak tayin edilmiştir.

❖ Menengiçe, menengiç sabununda, bittim sabununda, menengiç kahvesinde ve kahvenin içim şekliyle elde edilen örneklerde; yukarıda bahsedilen elementlerin nicel tayini yapılmıştır.

❖ Menengiç sonuçlardan görüleceği gibi element bakımından oldukça zengindir.

❖ Menengiç, menengiç sabunu ve bittim sabunu birbiriyle karşılaştırıldığında, bazı değerlerin, menengiçten daha fazla olması sabunların üretimindeki katkılar nedeniyle olmalıdır.

❖ Menengiç ile menengiç kahvesi element derişimi bakımından karşılaştırıldığında, bazı değerlerin kahvede daha fazla olması, kahvenin menengiçin posası atıldıktan sonra, derişmesi nedeniyledir.

- ❖ Menengiç kahvesindeki element derişimleri, süzülerek ve süzülmeden elde edilen çözeltilerindeki derişimlerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu elementlerin bazıları Türk Gıda Kodeksinde bulunan değerlerle karşılaştırılmıştır. Gıda kodeksindeki derişim birimi mg/kg olmakla beraber bulunan sonuçların karşılaştırılmasında yaklaşık bir kıyaslama yapılması mümkündür.
- ❖ Bu elementlerin süzülmeyen kahvelerde, süzüntüye geçen derişimlerinin Al, Cd ve Pb nin Türk Gıda Kodeksi'nin önerdiği değerlerin üzerinde olduğu gözlenmiştir.
- ❖ Süzülen kahvelerde ise sadece Pb' un Türk Gıda Kodeksi'nin önerdiği değerlerin üzerinde olduğu gözlenmiştir.
- ❖ Diğer elementlere ilişkin bir sınır değer olmadığı için bir şey söylemek mümkün değildir. Ancak kahve olarak tüketilen içeceğin süzülerek içilmesinin daha uygun olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Minczewski, J., Chwatowska, J., and Dybezynski, R., "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis", **Ellis Horwood**, New York, 12:453-455 (1982).
2. Balcerzak, M., "Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques", **Anal. Sci.**, 18: 737-750 (2002).
3. İnternet: Vikipedi "Menengiç meyvesi", <http://tr.wikipedia.org/wiki/menengi-%C3%A7>, (2006).
4. Davis, P.H.(ed.), "Flora of Turkey and the East Aegean Islands", **Edinburgh University Press, Edinburgh**. 15:212-235 (1967).
5. Baytop,T. "Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi". **İstanbul Üniv. Yay.** No.3255. İstanbul, (1984).
6. Baytop,T. "Türkçe Bitki Adları Sözlüğü". **Türk Dil Kurumu Yay.** No. 578, Ankara, (1994).
7. Walheim,L. "Western Fruit and Nuts". **HP Books**, Inc. p.166 (1981).
8. Couladis, M., Özcan, M., Tzakou, O., Akgül, A., Comparative essential oil composition of various parts of the turpentine tree (*Pistacia terebinthus* L) growing wild in Turkey" **J. Sci. Food Agr.** 83 (2): 136-138 (2003).
9. İnternet: "Menengiç kahvesi", http://www.kahve.gen.tr/images/news/img-php?MRNA_img_src=119.jpg, (2007).*
10. İnternet: "Menengiç sabunu",<http://www.dogaldukkana.com/pinfo.asp?pid=138>,(2006).*
11. İnternet: "Bittimsabunu", http://www.trt.gov.tr/haber/resim/sabun_b.jpg (2004).*
12. Özcan, M., "Characteristics of fruit and oil of terebinth (*Pistacia terebinthus* L) growing wild in Turkey", **J. Sci. Food Agr.** 84:517–520 (2004).
13. Assimopoulou, A. N. And Papageorgiou, V. P., "GC-MS analysis of penta- and tetra-cyclic triterpenes from resins of *Pistacia* species. Part II. *Pistacia terebinthus* var. Chia" **Biomed. Chromatogr.** 19: 586–605 (2005).
14. Aydın C, Özcan M "Some physico-mechanic properties of terebinth (*Pistacia terebinthus* L.) fruits" **J. food eng.** 53 (1): 97-101 (2002).

15. Papageorgiou, V.P., Assimopoulou, A. N., Yannovits-Argiriadis, N. "Chemical composition of the essential oil of Chios turpentine". **J Essent. Oil Res.** 11: 367-368 (1999).
16. Tümen,G., Başer,K.H.C., Kırimer,N. "Türk sakızı uçucu yağının bileşimi". **11.Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı (BİHAT)**, Ankara, 55-58 (1996).
17. Küsmenoğlu, Ş., Başer, K.H.C., Özek,T. "Constituents of the essential oil from the hulls of Pistacia vera L". **J Essent. Oil Res.** 7:441-442 (1995).
18. Robeva P., Genov K., Stoyanova, M. "Study on the turpentine tree (Pistachia terebinthus) as an esential oil plant". **Nauka-za-Gorata**, 27: 38-46 (1990).
19. Erdoğan, S., Erdemoğlu, S. B. and Kaya, S., "Optimisation of microwave digestion for determination of Fe, Zn, Mn and Cu in various legumes by flame atomic absorption spectrometry", **J. Sci. Food Agr.** 86, 2, 226-232 (2005).
20. Turner, J., Hill, SJ., Evans, EH. and Fairman, B., "The use of ETV-ICP-MS for the determination of selenium in serum", **J. Anal. Atom Spectrom**, 14 (2): 121-126 (1999).
21. Schloske, L., Waldner, H. and Marx, F., "Optimisation of sample pre-treatment in the HG-AAS selenium analysis", **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 372 (5-6): 700-704 (2002).
22. Pereira-Filho, ER., Arruda, MAZ., "Mechanised flow system for on-line microwave digestion of food samples with off-line catalytic spectrophotometric determination of cobalt at ng/l levels", **Analyst**, 124 (12): 1873-1877 (1999).
23. Uğurlu, G., "Fenton reaktifi ve demir sülfat/dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik ve krom giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 9-19, (2006).
24. İnternet: "Microwave Digestion System MWS-3+"
http://www.zundel-holding.de/MWS3_Description_Info-lang-en.html
(2007).*
25. İnternet: MWS-3 applications,"Microwave digestion of Soap,olive oil, olive oil leaves and tea" http://www.zundel-holding.de/Food_pharmaceuticals_cosmetics-lang-en.html, (2007).*

26. Charles, B., Boss and Kenneth, J. F., "General Characteristics of ICP-OES", ***Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry***, 3 rd ed. Perkin Emler, USA (2004).
27. İnternet: "Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ", <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2002-63.html> (2007).

* Burada verilen bilgileri basılı kaynaklarda bulamadığımdan dolayı bu internet kaynaklarını kullanmak zorunda kaldım.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇAĞRAN, Fatma
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 09.01.1981
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 322 45 04
e-mail : kimyagerfatma@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniv. / Kimya Böl.	2007
Tezsiz Y. Lisans	Başkent Üniv. / Kimya Öğr.	2005
Lisans	Kırıkkale üniv. / Kimya Bölümü	2004
Lise	Ö. Nene Hatun Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006	Paşalı Necati İ.Ö.O	Öğretmen
2007	Ö. Nene Hatun Lisesi	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar, seyahat, spor